

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 2 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Direct prepn. of alkyl glycoside - from higher alkanol and glycoside using acid catalyst, with conversion to aq. paste and bleaching of paste

Patent Number : EP-362671

International patents classification : B01J-027/02 C07B-061/00 C07G-003/00 C07H-015/04 B01D-003/00 B01J-031/10 C07H-001/00

• Abstract :

EP-362671 A Direct prepn. of alkylglycosides, by acetalisation of higher aliphatic alcohols with glycoses, esp. glucose, in presence of an acid catalyst, rapid removal of the water of reaction, neutralisation of the catalyst with a base, distn. of excess alcohol, conversion of the prod. into an aq. paste and bleaching the paste, involves use of a molar excess of alcohol, removal of the water of reaction under vacuum, and reaction temps. above 80 deg C. The novelty is that (a) mixts. of prim. alkanol, glucose and catalyst are prepd. at raised temp. and reacted, where (i) a mixt. of part of the alcohol, and the catalyst, is heated, a heated. suspension of the glucose in the remaining alcohol is added, in portions or continuously, and the water of reaction is distilled off in a vacuum, or (ii) a mixt. of all the alcohol and glucose is heated, the catalyst is added, a vacuum is applied, the mixt. is heated further to initiate the reaction, and the water forming is distilled off, (b) the molar ratio of glucose:alcohol is 1:2-10 (1:3-6), (c) the mixt. is held at this temp. and under reduced pressure, pref. with thorough mixing, until the water of reaction has been completely removed, (d) the mixt. is cooled to 90 deg C, an (in) organic basic alkali (ne earth) or Al, or alkali/Al cpd. is added in amt. such that the catalyst is neutralised to pH at least 8 (8-10), and normal pressure is pref. established only then, (e) excess alcohol is distilled off, to below 5 wt% in the prod., pref. without previous filtration, in the vacuum, and (f) the mixt. is cooled to 105-130 deg C and a 30-70% paste is made by addn. of water, and the mixt. is stirred for 0.1-5 hr at 80 deg C, with addn. of active O₂ cpds. (pref. H₂O₂), pref. in portions, opt. maintaining the pH at 8-10 during bleaching by addn. of alkali, pref. NaOH soln.

USE/ADVANTAGE - The alkylglycosides are surfactants for washing compsns. The bleached prods. retain the pale colour during storage. (13pp Dwg.No.0/0)

EP-437460 B A process for the direct production of alkyl glycosides by acetalisation of higher aliphatic primary alcohols with glycoses, particularly glucose, in the presence of an acidic catalyst, rapid removal of the water of reaction, neutralization of the catalyst with a base, removal of the alcohol excess by distillation and conversion of the reaction product into an aqueous paste and bleaching of this paste, the aliphatic alcohol being used in a molar excess to the glycoside and the formation and removal of the water of reaction taking place in vacuo and reaction temperatures above 80 deg.C being applied, characterized in that a) mixtures of aliphatic primary alcohol, glucose and acidic catalyst are prepared and reacted at elevated temperature, either (i) part of the alcohol being initially introduced with the catalyst, the mixture being heated and a heated suspension of the glucose in the remaining quantity of alcohol being added continuously or in portions to the alcohol/catalyst mixture and the water of reaction formed being distilled off in vacuo, or (ii) a mixture of the entire alcohol and the glucose being initially introduced, heated and the acidic catalyst being added to the heated mixture, a vacuum subsequently being applied and the mixture being further heated until the reaction begins and the water of reaction formed being distilled off, b) the mixing ratios are selected so that the molar ratio of glucose to aliphatic alcohol is from 1:2 to 1:10 and preferably from 1:3 to 1:6, c) the reaction mixture is kept at that temperature and under that reduced pressure, preferably while mixing, until the water of reaction has been completely removed, d) the reaction mixture is subsequently cooled to approximately 90 deg.C, after which an organic or inorganic basic alkali metal, alkaline-earth metal or aluminium or alkali metal/aluminium compound is added in such quantities that, over and above the neutralization of the acidic catalyst, a pH value of at least 8 and preferably in the range from 8 to 10 is established and normal pressure is preferably only established thereafter, e) the excess alcohol is distilled off from the alkaline mixture in vacuo, preferably without preliminary filtration, to a value below 5% by weight of the reaction product by any of the methods known per se which do not damage the reaction product and f) the mixture is subsequently cooled to approximately 105 to 130 deg.C and a 30 to 70% paste is produced by addition of water and is stirred for about 0.1 to 5 hours at approximately 80 deg.C by t

EP-437460 B A process for the direct production of alkyl glycosides by acetalisation of higher aliphatic primary alcohols with glycoses, particularly glucose, in the presence of an acidic catalyst, rapid removal of the water of reaction, neutralization of the catalyst with a base, removal of the alcohol excess by distillation and conversion of the reaction product into an aqueous paste and bleaching of this paste, the aliphatic alcohol being used in a molar excess to the glycoside and the formation and removal of the water of reaction taking place in vacuo and reaction temperatures above 80 deg.C being applied, characterized in that a) mixtures of aliphatic primary alcohol, glucose and acidic catalyst are prepared and reacted at elevated temperature, either (i) part of the alcohol being initially introduced with the catalyst, the mixture being heated and a heated suspension of the glucose in the remaining quantity of alcohol being added continuously or in portions to the alcohol/catalyst mixture and the water of reaction formed being distilled off in vacuo, or (ii) a mixture of the entire alcohol and the glucose being initially introduced, heated and the acidic catalyst being added to the heated mixture, a vacuum subsequently being applied and the mixture being further heated until the reaction begins and the water of reaction formed being distilled off, b) the mixing ratios are selected so that the molar ratio of glucose to aliphatic alcohol is from 1:2 to 1:10 and preferably from 1:3 to 1:6, c) the reaction mixture is kept at that temperature and under that reduced pressure, preferably while mixing, until the water of reaction has been completely removed, d) the reaction mixture is subsequently cooled to approximately 90 deg.C, after which an organic or inorganic basic alkali metal, alkaline-earth metal or aluminium or alkali metal/aluminium compound is added in such quantities that, over and above the neutralization of the acidic catalyst, a pH value of at least 8 and preferably in the range from 8 to 10 is established and normal pressure is preferably only established thereafter, e) the excess alcohol is distilled off from the alkaline mixture in vacuo, preferably without preliminary filtration, to a value below 5% by weight of the reaction product by any of the methods known per se which do not damage the reaction product and f) the mixture is subsequently cooled to approximately 105 to 130 deg.C and a 30 to 70% paste is produced by addition of water and is stirred for about 0.1 to 5 hours at approximately 80 deg.C by t ((Dwg.0/0))

US5576425 A In a process for the direct production of alkyl glucosides by acetalisation of aliphatic primary alcohols having from 1 to about 30 carbon atoms with glucose in the presence of an acidic catalyst, at a temperature of from about 80deg. C. to about 120deg. C. with rapid removal of the water of reaction, neutralization of the catalyst with a base, removal of unreacted alcohol by distillation, conversion of the reaction product into an aqueous paste and bleaching of the paste with hydrogen peroxide, the aliphatic alcohol being present in a molar excess to the glucose, the formation and removal of the water of reaction taking place at reaction temperatures above 80deg. C. under reduced pressure the improvement which comprises:

- preparing a mixture of said aliphatic primary alcohol, glucose and acidic catalyst and reacting the mixture at a temperature of from about 100deg. C. to about 120deg. C. by a method selected from the group consisting of
 - mixing a first portion of the alcohol with the catalyst, heating the mixture of alcohol and catalyst and adding a heated suspension of the glucose in a second portion of alcohol to the heated alcohol/catalyst mixture and distilling the water of reaction formed under a reduced pressure of from about 10 to about 15 mbar, or
 - forming a mixture of the alcohol and the glucose and heating the mixture of alcohol and glucose, adding the acidic catalyst to the heated mixture, applying a reduced pressure of from about 10 to about 15 mbar to the mixture and further heating the mixture and distilling off the water of reaction formed;
- the molar ratio of glucose to aliphatic alcohol being from 1:2 to 1:10;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- c) maintaining the reaction mixture at the reaction temperature and under the reduced pressure, while mixing, to remove the water of reaction to form a reaction mixture comprising unreacted alcohol;
- d) cooling the reaction mixture and neutralizing the reaction mixture to a pH in the range of from at least 8 to 10 with an inorganic basic alkali, alkaline-earth, aluminum or alkali/aluminum compound selected from the group consisting of an alkali metal oxide, hydroxide, or carbonate; an alkaline-earth metal oxide, hydroxide, or carbonate; zeolites NaA or NaX;
- e) distilling the unreacted alcohol from the alkaline mixture under a reduced pressure of from about 0.01 to about 1.0 mbar with heating to a temperature of from about 160deg. C. to about 180deg. C. to form a reaction product with an alcohol content below 5% by weight of the reaction product;
- f) cooling the reaction product from about 105deg. to 130deg. C.; and
- g) producing a bleached paste containing 30 to 70% of the reaction product by addition of water and an active oxygen compound with stirring while maintaining the pH at 8 to 10 during the bleaching process. (Dwg. 0/0)
- US5576425 A In a process for the direct production of alkyl glucosides by acetalisation of aliphatic primary alcohols having from 1 to about 30 carbon atoms with glucose in the presence of an acidic catalyst, at a temperature of from about 80deg. C. to about 120deg. C. with rapid removal of the water of reaction, neutralization of the catalyst with a base, removal of unreacted alcohol by distillation, conversion of the reaction product into an aqueous paste and bleaching of the paste with hydrogen peroxide, the aliphatic alcohol being present in a molar excess to the glucose, the formation and removal of the water of reaction taking place at reaction temperatures above 80deg. C. under reduced pressure the improvement which comprises:
- a) preparing a mixture of said aliphatic primary alcohol, glucose and acidic catalyst and reacting the mixture at a temperature of from about 100deg. C. to about 120deg. C. by a method selected from the group consisting of
- (i) mixing a first portion of the alcohol with the catalyst, heating the mixture of alcohol and catalyst and adding a heated suspension of the glucose in a second portion of alcohol to the heated alcohol/catalyst mixture and distilling the water of reaction formed under a reduced pressure of from about 10 to about 15 mbar, or
- (ii) forming a mixture of the alcohol and the glucose and heating the mixture of alcohol and glucose, adding the acidic catalyst to the heated mixture, applying a reduced pressure of from about 10 to about 15 mbar to the mixture and further heating the mixture and distilling off the water of reaction formed;
- b) the molar ratio of glucose to aliphatic alcohol being from 1:2 to 1:10;
- c) maintaining the reaction mixture at the reaction temperature and under the reduced pressure, while mixing, to remove the water of reaction to form a reaction mixture comprising unreacted alcohol;
- d) cooling the reaction mixture and neutralizing the reaction mixture to a pH in the range of from at least 8 to 10 with an inorganic basic alkali, alkaline-earth, aluminum or alkali/aluminum compound selected from the group consisting of an alkali metal oxide, hydroxide, or carbonate; an alkaline-earth metal oxide, hydroxide, or carbonate; zeolites NaA or NaX;
- e) distilling the unreacted alcohol from the alkaline mixture under a reduced pressure of from about 0.01 to about 1.0 mbar with heating to a temperature of from about 160deg. C. to about 180deg. C. to form a reaction product with an alcohol content below 5% by weight of the reaction product;
- f) cooling the reaction product from about 105deg. to 130deg. C.; and
- g) producing a bleached paste containing 30 to 70% of the reaction product by addition of water and an active oxygen compound with stirring while maintaining the pH at 8 to 10 during the bleaching process. ((Dwg.0/0))

• **Publication data :**

Patent Family : EP-362671 A 19900411 DW1990-15 13p * AP:
1989EP-0117745 19890926 DSR: ES GR
DE3833780 A 19900412 DW1990-16 AP: 1988DE-3833780
19881005

WO9003977

A 19900419 DW1990-19

DSNW: BR JP KR SU US DSRW: AT BE CH DE FR GB IT LU
NL SE

CN1041599 A 19900425 DW1991-05

EP-437460 A 19910724 DW1991-30 AP: 1989EP-0910858

19890926 DSR: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

BR8907696 A 19910730 DW1991-35

JP04500967 W 19920220 DW1992-14 12p AP: 1989JP-0510201
19890629

EP-437460 B1 19940525 DW1994-21 C07H-015/04 Ger 17p FD:

Based on WO9003977 AP: 1989EP-0910858 19890926; 1989WO-

EP01118 19890926 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE58907719 G 19940630 DW1994-27 C07H-015/04 FD: Based

on EP-437460; Based on WO9003977 AP: 1989DE-5007719

19890926; 1989EP-0910858 19890926; 1989WO-EP01118

19890926

ES2052973 T3 19940716 DW1994-30 C07H-015/04 FD: Based

on EP-437460 AP: 1989EP-0910858 19890926

CA1338237 C 19960409 DW1996-24 C07H-015/04 AP:

1989CA-0614415 19890929

US5576425 A 19961119 DW1997-01 C07G-003/00 4p AP:

1991US-0671733 19910605; 1993US-0112838 19930826; 1994US-

0279673 19940725

KR-144673 B1 19980715 DW2000-18 C07H-015/04 AP:

1989WO-EP01118 19890926; 1990KR-0701194 19900605

JP3031933 B2 20000410 DW2000-23 C07H-015/04 9p FD:

Previous Publ. JP4500967; Based on WO9003977 AP: 1989JP-

0510201 19890926; 1989WO-EP01118 19890926

Priority n° : 1988DE-3833780 19881005

Covered countries : 20

Publications count : 14

Cited patents : EP-132046; EP-165721; US3839318

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BIERMANN M; BRUNS A; ESKUCHEN R;

HELLMANN G; HILL K; OTT K; ROSSMAIER H; WINKLE W;

WOLLMANN J; WOLLMANN K; WUEST W; HELLMANN D;

WOLLMAN J; WUST W

THIS PAGE BLANK (USPTO)



• Accession codes :

Accession N° : 1990-109072 [15]

Sec. Acc. n° CPI : C1990-047849

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-A03A E07-A02H
N05-E02

Derwent Classes : D25 E13

• Update codes :

Basic update code : 1990-15

Equiv. update code : 1990-16; 1990-19;
1991-05; 1991-30; 1991-35; 1992-14; 1994-
21; 1994-27; 1994-30; 1996-24; 2000-18;
2000-23

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07H 15/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/03977 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. April 1990 (19.04.90)
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"><div style="width: 48%;"><p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/01118</p><p>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. September 1989 (26.09.89)</p><p>(30) Prioritätsdaten: P 38 33 780.0 5. Oktober 1988 (05.10.88) DE</p><p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE).</p><p>(72) Erfinder; und</p><p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HILL, Karlheinz [DE/DE]; Am Hasenbusch 1, D-4006 Erkrath (DE). BIERMANN, Manfred [DE/DE]; Markscheiderhof 25, D-4330 Mülheim (DE). ROSSMAIER, Henry [DE/DE]; Tannehofweg 43, D-4000 Düsseldorf 12 (DE). ESKUCHEN, Rainer [DE/DE]; Benrather Schloßallee 36, D-4000 Düsseldorf (DE). WÜST, Willi [DE/DE]; Fasanenring 32, D-4030 Ratingen (DE). WOLLMANN, Josef [DE/DE]; Kloster Straße 112, D-5120 Herzogenrath 3 (DE). BRUNS, Andreas [DE/DE]; Weißenstein 65,</p></div><div style="width: 48%;"><p>D-4018 Langenfeld (DE). HELLMANN, Günter [DE/DE]; Am Bruchhauser Kamp 15, D-4010 Hilden (DE). OTT, Karl-Heinz [DE/DE]; Trillser Graben 6, D-4006 Erkrath (DE). WINKLE, Walter [DE/DE]; Krischerstraße 81, D-4019 Monheim (DE). WOLLMANN, Klaus [DE/DE]; Röntgenstraße 29, D-5657 Haan (DE).</p><p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US.</p><p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p></div></div>		
<p>(54) Title: PROCESS FOR DIRECTLY PRODUCING ALKYLGLYCOSIDES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DIREKTEN HERSTELLUNG VON ALKYLGLYKOSIDEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The aliphatic primary alcohols are made to react with a glycoside, in particular glucose, in the presence of an acid catalyst according to a process following given steps in such a manner that, in improved direct synthesis and after a subsequent necessary bleaching stage, particularly light-coloured and alkali-fast alkylglycosides are obtained. Said process can be carried out at laboratory level as well as on an industrial production scale.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die aliphatischen primären Alkohole werden mit einer Glykose, insbesondere mit Glucose, in Gegenwart eines sauren Katalysators in bestimmt gehaltenen Verfahrensschritten so miteinander umgesetzt, daß in Verbesserung bekannter Verfahren der Direktsynthese und nach einer angeschlossenen zwingenden Bleichstufe besonders hellfarbige und alkalistabile Alkylglucoside resultieren. Das Verfahren kann sowohl auf Laborstufe als auch auf großtechnischer Produktionsstufe durchgeführt werden.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

"Verfahren zur direkten Herstellung von Alkylglykosiden"

Die Erfindung betrifft eine Weiterentwicklung des Verfahrens zur direkten Herstellung von oberflächenaktiven Alkylglykosiden, also den Acetalen aus Zuckern und aliphatischen Alkoholen, durch direkte säurekatalysierte Umsetzung der Alkohole mit den Zuckern unter Wasserabspaltung.

Der Begriff Alkylglykoside wird im folgenden für die Reaktionsprodukte aus Zuckern und aliphatischen Alkoholen verstanden, wobei als Zuckerkomponente die im folgenden als Glykosen bezeichneten Aldosen bzw. auch Ketosen im weitesten Sinne in Betracht kommen, wie z. B. die Glucose, Fructose, Mannose, Galactose, Talose, Gulose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose und Ribose. Vorzugsweise werden wegen der besseren Reaktionsfähigkeit die Aldosen verwendet. Unter den Aldosen kommt wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Verfügbarkeit in technischen Mengen insbesondere die Glucose in Betracht. Die nach dem Verfahren der Erfindung besonders bevorzugt hergestellten Alkylglykoside sind deshalb die Alkylglucoside. Der Begriff Alkyl in Alkylglykosid umfaßt im weitesten Sinne den Rest eines aliphatischen Alkohols beliebiger Kettenlänge, vorzugsweise eines primären aliphatischen Alkohols und insbesondere eines aus natürlichen Fetten erhältlichen Fettalkohols, so daß der Begriff gesättigte und ungesättigte Reste und deren Gemische einschließlich solcher mit verschiedenen

- 2 -

Kettenlängen im Gemisch umfaßt. Die Begriffe Alkyloligoglykosid, Alkylpolyglykosid, Alkyloligosaccharid und Alkylpolysaccharid beziehen sich auf solche alkylierten Glykosen, in denen ein Alkylrest in Form des Acetals an mehr als einen Glykoserest, also an einen Poly- oder Oligosaccharidrest gebunden ist. Diese Begriffe werden als untereinander gleichbedeutend angesehen. Dementsprechend ist ein Alkylmonoglykosid das Acetal eines Monosaccharids. Da man bei der säurekatalysierten Umsetzung von Zuckern und Fettalkoholen im allgemeinen Gemische erhält, werden im folgenden unter dem Begriff Alkylglykosid sowohl Alkylmonoglykoside als auch Alkylpoly(oligo)glykoside und insbesondere Mischungen daraus - einschließlich eventueller NebenkompONENTEN - verstanden, sofern es nicht ausdrücklich auf die strukturellen Unterschiede ankommt.

Die oberflächenaktiven Alkylglykoside sind als Waschmittelrohstoffe bereits seit über 50 Jahren bekannt. So beschreibt die österreichische Patentschrift Nr. 135 333 die Herstellung von Laurylglucosid und Cetylglucosid aus Acetobromglucose und dem jeweiligen Fettalkohol in Gegenwart einer Base. Auch die Direktsynthese aus Glucose und Laurylalkohol mit Chlorwasserstoff als saurem Katalysator ist dort beschrieben. Nach der Lehre der deutschen Patentschrift 611 055 werden Alkylglucoside aus Pentaacetylglucose und dem Fettalkohol in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid hergestellt. Die Maltoside und Lactoside der aliphatischen Alkohole mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen und ihre Verwendung als Tenside sind aus der deutschen Patentschrift Nr. 593 422 bekannt. Beispielsweise ist in dieser Veröffentlichung angegeben, daß Cetylmaltosid die Waschwirkung von Seife, die damals das wichtigste Tensid war, verbessert, was mit der Wirkung des Cetylmaltosids als Kalkseifendispergator erklärt wird. Aus den 60er und 70er Jahren stammen mehrere Vorschläge für die verbesserte Herstellung

von Alkylglykosiden entweder durch direkte Umsetzung der Glykose, meist Glucose, mit einem Überschuß des Alkohols und einer Säure als Katalysator, oder unter Mitverwendung eines niederen Alkohols oder Glykols als Lösungsmittel und Reaktionspartner zu einem primären Reaktionsprodukt, aus dem durch Umacetalisierung mit dem längerkettigen Alkohol erst das oberflächenaktive Alkylglykosid gewonnen wird. In der US-Patentschrift 3,450,690 (Gibbons et al) wird ein Verfahren der Direktsynthese von Alkylglucosiden, allerdings mit C₁- bis C₈-Alkanolen, beschrieben, wobei Synthese-Nebenprodukte bzw. -Verunreinigungen, die im alkalischen Medium unerwünschte Verfärbungen hervorrufen, dadurch aus dem Rohprodukt entfernt werden, daß man dieses in wäßriger Lösung unter Erwärmen mit anorganischen oder organischen Basen wie z. B. Natriumhydroxid, Natriummethylat, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Bariummethylat oder stark basischen Aminen behandelt. Dabei soll der saure Katalysator (z. B. Schwefelsäure) nicht nur neutralisiert werden, sondern es wird ein alkalischer pH-Wert von wenigstens 8 eingestellt. Nach dem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 50 und 200 °C fallen die Verunreinigungen aus. Daraufhin wird abfiltriert und der Alkoholüberschuß abdestilliert. Als wäßrige Lösung wird in dieser Literaturstelle die Mischung aus dem Überschuß des alkoholischen Reaktionspartners und des bei der Reaktion entstandenen Wassers verstanden. In einigen Beispielen wird der überschüssige Alkohol (Ethanol) entfernt und zum Teil durch Wasser ersetzt. Nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Niederschlages wird das Filtrat durch Behandeln mit Aktivkohle aufgehellt. Als äquivalente Maßnahme zur Aktivkohlebehandlung wird auch das Bleichen mit Wasserstoffperoxid erwähnt. Vorzugsweise wird als Base Calciumhydroxid verwendet. In der US-Patentschrift 3,839,318 (Mansfield et al) wird ein Verfahren der direkten Glucosidierung von langkettigen Alkoholen beschrieben, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch

- 4 -

Steuerung der Reaktionstemperatur und der Katalysatorkonzentration so geführt wird, daß das sich bildende Reaktionswasser aus dem Reaktionsgemisch möglichst schnell via azeotrope Destillation entfernt wird. Dabei wird vorzugsweise ein Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel, z. B. Hexan oder Heptan, zugesetzt, um die rasche azeotrope Destillation des Wassers zu ermöglichen. Anschließend wird mit einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid neutralisiert, wobei auch alkalische pH-Werte eingestellt werden können. Danach wird der überschüssige Alkohol auf die übliche Weise durch Destillation entfernt. Das Überführen des Reaktionsprodukts in eine wäßrige Paste und Bleichen dieser Paste mit Natriumperborat wird ebenfalls beschrieben.

Nach den Angaben der europäischen Patentanmeldung 132 046 (Procter & Gamble, Letton) wird bei einem Verfahren der Direktsynthese der saure Katalysator mit einer organischen Base neutralisiert, wobei ein enger pH-Wert-Bereich in der Nähe des Neutralpunkts (pH 6,6 bis 7, vorzugsweise 6,7 bis 6,8) eingestellt wird. Als organische Basen werden entweder die Alkali(Na, K, Li)- oder Erdalkali(Ba, Ca)- oder Aluminiumsalze von schwachen niedermolekularen Säuren, z. B. Natriumacetat, oder die entsprechenden Alkoholate, z. B. Natriumethylat, eingesetzt.

In der europäischen Patentanmeldung 96 917 (Procter & Gamble, Farris) wird ein verbessertes Verfahren der säurekatalysierten Direktsynthese beschrieben, wobei man ein Monosaccharid, vorzugsweise Glucose, kontinuierlich oder portionsweise so zu der Mischung aus Fettalkohol und Katalysator bei 80 bis 150 °C hinzufügt, daß nie mehr als 10 % nicht umgesetztes Monosaccharid im Reaktionsgemisch vorhanden sind.

- 5 -

Die europäische Patentanmeldung 77 167 (Rohm & Haas, Arnaudis) schlägt zur Verbesserung der Farbqualität von oberflächenaktiven Alkylglykosiden vor, daß man bei ihrer Herstellung einen üblichen sauren Katalysator zusammen mit einem saurem Reduktionsmittel aus der Gruppe der phosphorigen Säure, hypophosphorigen Säure, schwefeligen Säure, hyposchwefeligen Säure, salpetrigen Säure und/oder hyposalpetrigen Säure bzw. der entsprechenden Salze, verwendet.

Hellfarbige C₃- bis C₅-Alkylglucoside werden nach der Lehre der europäischen Patentanmeldung 102 558 (BASF, Lorenz et al) dadurch erhalten, daß man sie in Gegenwart eines sauren Katalysators und mindestens dazu äquivalenten Mengen eines Alkalimetallsalzes einer Borsäure, vorzugsweise Natriumperborat, herstellt.

Schließlich wird in der europäischen Patentanmeldung 165 721 (Staley, McDaniel et al) vorgeschlagen, die wäßrige Lösung eines oberflächenaktiven Alkylpolyglucosids zunächst mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise mit einer Wasserstoffperoxidlösung, und anschließend mit einer Schwefeldioxidquelle, z. B. einer wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit, zu behandeln. Die so erhaltenen Produkte sollen auch nach längerem Lagern farbstabil sein.

Bei der Herstellung von Tensidrohstoffen war man schon immer bestrebt, möglichst farblose Produkte zu erhalten. Farbige Verunreinigungen oder zunächst farblose Produkte, die sich beim Lagern verfärben, werden häufig als minderwertig oder unbrauchbar eingestuft, wenn mit ihnen keine ästhetisch befriedigenden Mischungen erzielt werden können. Bei der Weiterverarbeitung von Tensidrohstoffen spielt die Farbstabilität im alkalischen Medium eine besondere Rolle. Es ist zwar häufig möglich, technische Tensidrohstoffe durch Bleichen, beispielsweise mit wäßrigen

- 6 -

Wasserstoffperoxidlösungen, in hellfarbige Produkte, die auch beim Lagern und im alkalischen Medium hellfarbig bleiben, überzuführen. Bei den oberflächenaktiven Alkylglykosiden, die bisher bekanntgeworden sind, versagt allerdings diese Bleichbehandlung; denn auch scheinbar aufgehellte Produkte nehmen wieder eine dunkelbraune Färbung an, wenn sie nach dem Bleichen mit wäßrigem Alkali bei erhöhter Temperatur behandelt werden. Den bekannten Herstellungsverfahren für Alkylglykoside, die auch eine verbesserte Farbqualität und Lagerstabilität anstreben, haftet der Nachteil an, daß man dabei entweder zusätzliche chemische Wirkstoffe während des Herstellungsverfahrens zusetzen muß, oder aber, daß ein solcher Zusatz für eine Nachbehandlung des Reaktionsproduktes erforderlich ist. Die vorliegende Erfindung setzt sich zum Ziel, ein neues Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Alkylglykosiden nach der sogenannten Direktsynthese bereitzustellen, wobei durch geeignete Wahl und Ausgestaltung der Verfahrensparameter dafür gesorgt wird, daß das im letzten Verfahrensschritt gebleichte Produkt beim Lagern und Weiterverarbeiten die erreichte Hellfarbigkeit auch unter alkalischen Bedingungen bei erhöhter Temperatur beibehält. Weiter ist es ein Ziel der Erfindung, die Verfahrensschritte so zu gestalten, daß man mit einem Minimum an chemischen Reaktionspartnern und einem Minimum an Verfahrensmaßnahmen auskommt. Schließlich ist es ein Ziel der Erfindung, die Verfahrensschritte so auszuwählen, daß eine Übertragung des Verfahrens in den großtechnischen Maßstab ohne scaling-up-Probleme möglich ist und sich das neue Verfahren für die Herstellung von oberflächenaktiven Alkylglykosiden in solchen Mengen eignet, daß das Verfahrensprodukt als Tensidrohstoff von der Waschmittelindustrie verarbeitet werden kann.

- 7 -

Es wurde nun gefunden, daß sich diese und weitere Ziele durch eine neuartige Kombination von sowohl an sich bekannten als auch neuen Verfahrensmerkmalen zu einem neuen Verfahren der Direktsynthese erreichen lassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die direkte Herstellung von Alkylglykosiden durch Acetalisierungsreaktion von höheren aliphatischen primären Alkoholen mit Glykosen, insbesondere mit Glucose, in Gegenwart eines sauren Katalysators, rascher Entfernung des Reaktionswassers, Neutralisation des Katalysators mit einer Base, Abdestillation des Alkoholüberschusses und Überführen des Reaktionsproduktes in eine wäßrige Paste und Bleichen dieser Paste, wobei der aliphatische Alkohol im molaren Überschuß zur Glykose eingesetzt wird, und wobei die Bildung und Abführung des Reaktionswassers unter Vakuum erfolgt und Reaktionstemperaturen über 80 °C angewendet werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man:

- a) Mischungen aus aliphatischem primärem Alkohol, Glykose und saurem Katalysator bei erhöhter Temperatur erzeugt und zur Reaktion bringt, wobei man entweder
- (i) eine Teilmenge des Alkohols mit dem Katalysator vorlegt, die Mischung erwärmt, und dann eine erwärmte Suspension der Glykose in der restlichen Alkoholmenge portionsweise oder kontinuierlich zu der Alkohol/Katalysatormischung zudosiert und dabei im Vakuum das entstehende Reaktionswasser abdestilliert, oder
 - (ii) eine Mischung des gesamten Alkohols und der Glykose vorlegt, erwärmt und den sauren Katalysator zur erwärmten Mischung hinzugibt, dann ein Vakuum anlegt und weiter bis zum Einsetzen der Reaktion

- 8 -

erwärmt und das entstehende Reaktionswasser abdestilliert,

- b) dabei die Ansatzverhältnisse so wählt, daß das Molverhältnis Glykose zu aliphatischem Alkohol bei 1 : 2 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 3 bis 1 : 6 liegt,
- c) das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur und diesem Unterdruck so lange hält, vorzugsweise unter Durchmischung, bis das Reaktionswasser vollständig entfernt ist,
- d) anschließend das Reaktionsgemisch auf ca. 90 ° abkühlt, dann eine organische oder anorganische basische Alkali-, Erdalkali- oder Aluminium- bzw. Alkali/Aluminiumverbindung in solchen Mengen hinzufügt, daß sich über die Neutralisation des sauren Katalysators hinaus ein pH-Wert von wenigstens 8, vorzugsweise 8 bis 10 einstellt, und vorzugsweise erst danach Normaldruck herstellt,
- e) daß man vorzugsweise ohne vorherige Filtration den überschüssigen Alkohol aus dem alkalischen Gemisch im Vakuum auf an sich übliche, das Reaktionsprodukt schonende Weise auf einen Wert von unterhalb 5 Gew.-% des Reaktionsproduktes abdestilliert, und
- f) daß man anschließend auf ca. 105 °C bis 130 °C abkühlt und durch Hinzugabe von Wasser eine 30- bis 70prozentige Paste erzeugt, die man durch vorzugsweise portionsweises Hinzufügen von Aktivsauerstoffverbindungen, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, ca. 0,1 bis 5 Stunden bei ca. 80 °C rührt, wobei man gegebenenfalls durch Hinzufügen von Alkali, vorzugsweise Natronlauge, dafür sorgt, daß der pH-Wert während dieses Bleichprozesses bei 8 bis 10 bleibt.

Das Reaktionsprodukt wird in Form einer farblosen bis gelblichen wäßrigen Paste erhalten. Es wurde überraschenderweise gefunden,

- 9 -

daß diese Paste beim Lagern und insbesondere auch beim Weiterverarbeiten im alkalischen Milieu die ursprüngliche Farbqualität nahezu unverändert beibehält. Die Farbstabilität des Produkts wird durch einen einfachen Test festgestellt. Dazu wird eine Probemenge des Produkts mit Wasser zu einer ca. 50%igen Paste vermischt und bei Normaltemperatur mit konzentrierter Natronlauge versetzt, so daß sich ein pH-Wert von ca. 12 bis 13 einstellt. Dann wird 30 Minuten lang auf 100 °C erhitzt. Bei den Ansätzen mit Verfahrensprodukten trat nach dieser Behandlung keine oder keine wesentliche Farbänderung ein. Die Farbzahlen für die Produkte wurden nach der Methode von KLETT bestimmt (5%ige Lösung in Wasser/Isopropylalkohol 1 : 1, 1 cm-Küvette, Blaufilter). Mit dieser Testmethode können Langzeitlagerversuche des pastenförmigen Produkts unter üblichen Bedingungen sowie Weiterverarbeitungsverfahren des gelagerten Produkts zu insbesondere Wasch- und Reinigungsmitteln und den dabei auftretenden alkalischen Bedingungen zuverlässig simuliert werden. Die Verfahrensprodukte besitzen vorzugsweise Klettzahlen von weniger als 35.

Als Glykose wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise die Glucose verwendet. Handelsübliche Glucose enthält häufig 1 Mol Kristallwasser. Diese kristallwasserhaltige Glucose kann ohne weiteres verwendet werden. Dann sollte allerdings zweckmäßigerweise dieses Kristallwasser zusätzlich, und zwar vor dem Inkontaktbringen mit dem Katalysator aus dem Reaktionsmilieu durch thermische Maßnahmen entfernt werden. Nachdem aber auch wasserfreie Glucose in großen Mengen am Markt erhältlich ist, wird bevorzugt wasserfreie Glucose als feinteiliges Pulver eingesetzt.

Als Katalysatoren sind generell alle sauren Verbindungen einschließlich der sogenannten Lewis-Säuren, welche die

- 10 -

Acetalisierungsreaktion zwischen Fettalkohol und Zuckermolekül katalysieren, geeignet. Davon gelten die Schwefelsäure, Phosphorsäure, aliphatische und/oder aromatische Sulfonsäuren, vorzugsweise Paratoluolsulfonsäure und die sulfosauren Ionenaustauscherharze als besonders geeignet. Für das vorliegende Verfahren werden die Schwefelsäure und insbesondere die Paratoluolsulfonsäure, die eine geringere korrodierende Wirkung gegenüber Geräten und Leitungen aus Stahl hat, als Katalysator bevorzugt. Saure Ionenaustauscherharze sind im vorliegenden Fall ebenfalls geeignet, wenn die Abtrennung des Katalysators nach der Acetalisierung der Glykose vorgesehen ist. In einem solchen Falle wird vorzugsweise eine geeignete basische Verbindung nach der Abtrennung des sauren Austauscherharzes hinzugegeben, um das Gemisch auf pH 8 bis 10 einzustellen.

Die Ansatzbedingungen für die drei Komponenten aliphatischer Alkohol, Glykose und Katalysator sind in weiten Grenzen variierbar. So ist es nach einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, eine Mischung der Gesamtmengen aller Komponenten vorzulegen und durch Erwärmen die Reaktion einzuleiten. Nach einer anderen Variante wird eine Teilmenge des Alkohols mit dem Katalysator vorgelegt und die erwärmte Suspension der Glykose in der restlichen Alkoholmenge nach und nach hinzugefügt. Dabei gibt man im Falle von Laboransätzen einer portionsweisen und im Falle von großtechnischen Ansätzen einer kontinuierlichen Zugabe den Vorzug. Vorzugsweise werden bei der Dosierung die Zeitintervalle zwischen den Dosierportionen so gewählt, daß ständig eine im wesentlichen klare Phase vorliegt, d. h., daß die Menge der nicht umgesetzten Glykose im Reaktionsgemisch gering, d. h. bei nicht mehr als 10 %, gehalten wird. Auch das Ansatzverhältnis Glykose zu aliphatischem Alkohol kann in weiten Grenzen variiert werden. Auf diese Weise

- 11 -

ist es möglich, den Verteilungsgrad zwischen Alkylmonoglykosid und Alkyloligoglykosiden im Reaktionsprodukt zu steuern.

Bei Laboransätzen und insbesondere bei den Ansätzen im großtechnischen Maßstab wurde gefunden, daß die Feindispergierung der Glykose im insbesondere langkettigen Alkohol einen wesentlichen positiven Einfluß auf die Qualität des Reaktionsproduktes hat. Diese Feindispergierung wird dadurch erreicht, daß man die feinpulverige Glykose, vor allem die Glucose, gegebenenfalls nach einer Feinmahlung, mit dem Alkohol intensiv vermischt. Für Laboransätze haben sich dafür die Verwendung eines hochtourigen üblichen Laborrührers oder aber eine Ultraschallbehandlung als geeignet erwiesen. Bei großtechnischen Ansätzen werden zur Feindispergierung mit Vorteil Inline-Mischer, beispielsweise ein Stator/Rotor-Mischer verwendet. Diese Feindispergierungsmaßnahme hat den erwünschten Nebeneffekt, daß sich dabei die Suspension erwärmt.

Während der Bildung und Abführung des Reaktionswassers wird ein Vakuum von etwa 10 bis 50 mbar angelegt. Während der Reaktion wird die Mischung erwärmt und vorzugsweise ständig durchmischt, was bei Laboransätzen durch einfaches Rühren geschieht, während bei großtechnischen Ansätzen dieses Durchmischen und Erwärmen durch Umpumpen über einen externen Flüssigkeitskreislauf mit einem Wärmeaustauscher erfolgt. Beim Zuführen der Wärmeenergie, die zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur benötigt wird, ist es wesentlich, daß zwischen Reaktorwand und Reaktionsgemisch nur eine geringe Temperaturdifferenz vorhanden ist, damit Überhitzungen vermieden werden. Um diese geringe Temperaturdifferenz einzustellen, genügt es bei Ansätzen im Labor, ein übliches Ölbad mit Thermostat zu verwenden und gleichzeitig das Reaktionsgemisch

- 12 -

kräftig zu rühren. Bei Ansätzen im technischem Maßstab hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Wärmeenergie über einen externen Kreislauf, vorzugsweise bestehend aus einer Pumpe und einem Wärmeaustauscher, vorzunehmen. Zu diesem Zweck wird ständig ein Teil des Reaktionsgemisches über eine Rohrleitung abgezogen, im Wärmeaustauscher erwärmt und wieder in den Reaktor zurückgeführt. Auf diese Weise ist es möglich, hohe Reaktorwandtemperaturen, d. h. solche von mehr als 125 °C zu vermeiden und damit eine negative Auswirkung der Temperaturführung auf die Farbwerte des Endproduktes zu verhindern.

Die aliphatischen primären Alkohole, die erfindungsgemäß zur Umsetzung gebracht werden, können an sich beliebige Kettenlängen, d. h. solche von 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen, aufweisen. Um oberflächenaktive Reaktionsprodukte, die als Tensidrohstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, zu erhalten, werden aliphatische primäre Alkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere solche mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt. Diese höheren aliphatischen Alkohole werden vorzugsweise aus technischen Fetten hergestellt. Selbstverständlich ist es aber auch möglich, synthetische primäre Alkohole wie z. B. die sogenannten Oxoalkohole nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen.

Arbeitet man nach der Dosierungsvariante des Verfahrens, dann legt man vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% des Alkohols zusammen mit dem Katalysator vor, erwärmt die Mischung auf 100 bis 120 °C und gibt dann die Glykose als Suspension in der erwärmten restlichen Alkoholmenge hinzu, wobei man diese Zugabe vorzugsweise kontinuierlich unter Vakuum durchführt. Das entstehende Reaktionswasser wird ständig abdestilliert. Das Ende der Reaktion gilt dann als

- 13 -

erreicht, wenn sich kein weiteres Reaktionswasser abscheidet. Um die Menge des Reaktionswassers zu bestimmen und so das Reaktionsende festzustellen, kann das Wasser beispielsweise durch Ausfrieren in einer Kühlfalle aufgefangen werden. Bei vorgegebenen Ansatzmengen und Reaktionsbedingungen kann somit die Reaktionszeit zuverlässig bestimmt werden, ohne daß jedes Mal das Auffangen und Messen des Reaktionswassers erforderlich wäre.

Bei der ebenfalls bevorzugten Verfahrensvariante, bei der man die Gesamtmenge des Ansatzes vorlegt, wird vorzugsweise so verfahren, daß man zunächst die Mischung aus Alkohol und Glykose vorlegt, diese Mischung unter Rühren erwärmt, d. h. bis ca. 80 °C Sumpftemperatur, und dann den sauren Katalysator zu der erwärmten Mischung hinzugibt. Danach wird ein Vakuum angelegt und weiter bis auf ca. 100 bis 120 °C erwärmt und das entstehende Reaktionswasser abdestilliert.

Da man, wie bereits ausgeführt, beim erfindungsgemäßen Verfahren die Alkohole mit einem weiten Kettenlängenbereich verwenden kann, läßt sich das Ausmaß des Vakuums auch so einstellen, daß dabei der Siedepunkt des Alkohols um wenigstens 30 °C gesenkt wird. Für die Umsetzung der langkettigen Fettalkohole mit C₁₂- bis C₁₈ Kohlenstoffatomen wird das Vakuum vorzugsweise auf einen Wert von 10 bis 50 mbar eingestellt.

Bei den als Alkoholkomponente besonders wichtigen höheren aliphatischen primären C₁₂- bis C₁₈-Alkoholen handelt es sich vorzugsweise um gesättigte und insbesondere um geradkettige Alkohole, wie sie durch die Hydrierung von nativen Fettsäuren im technischen Maßstab erhalten werden können. Typische Vertreter der höheren aliphatischen Alkohole, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

- 14 -

verwendet werden können, sind z. B. die Verbindungen n-Dodecylalkohol, n-Tetradecylalkohol, n-Hexadecylalkohol, n-Octadecylalkohol, n-Octylalkohol, n-Decylalkohol, Undecylalkohol, Tridecylalkohol. Da die Fettalkohole bevorzugt aus natürlichen Fettquellen stammen, kommen üblicherweise auch Gemische technischer Fettalkohole als Reaktionspartner in Betracht. Neben den eigentlichen Fettalkoholen sind auch verzweigtkettige primäre Alkohole, wie z. B. die sogenannten Oxoalkohole für die Umsetzung geeignet. Typische Oxoalkohole sind z. B. die Verbindungen C₁₂/C₁₃-Alkanol mit ca. 25 % hauptsächlich 2-Methylverzweigung (Dobanol 23), und der entsprechende C₉-C₁₁-Alkanol (Dobanol 91). Allerdings liegt ein Schwerpunkt des Verfahrens bei der Herstellung von Tensiden, die ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbar sind.

Als basische Alkali-, Erdalkali- oder Aluminium- bzw. Alkali/Aluminiumverbindungen, die organisch oder anorganisch sein können, eignen sich beispielsweise Calciumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, die Zeolithe NaA oder NaX, vorzugsweise in Kombination mit Calciumhydroxid, wasserfreies Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Magnesium- und Calciumcarbonat, Natriummethylat, Natriumethylat, Magnesiummethylat, Magnesiumethylat, Natrium- bzw. Magnesiumpropylat oder -butylat, d. h. die Alkoholate von niedrigsiedenden Alkoholen, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoholen. Als besonders bevorzugte anorganische basische Verbindung kommt Magnesiumoxid in Betracht, während als besonders bevorzugte organische Base ein Magnesiumalkoholat, insbesondere das Ethanolat des Magnesiums eingesetzt wird. Dabei können sowohl das Magnesiumoxid als auch das Magnesiumalkoholat partiell, d. h. bis zur Hälfte des Mol-Gewichts durch gepulvertes Natriumhydroxid in äquivalenten Mengen ersetzt werden.

- 15 -

Es gilt als ein besonderes Merkmal des Verfahrens, daß man die Zusätze der basischen Verbindungen so steuert, daß über eine Neutralisation des sauren Katalysators hinaus ein Überschuß der basischen Verbindung vorliegt, so daß das Reaktionsgemisch deutlich basisch reagiert und deshalb vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 8 und 10 aufweist. Der pH-Wert wird in einer 10%igen wäßrig/alkoholischen Emulsion einer Probemenge mit einem üblichen pH-Meßgerät gemessen.

Die Abdestillation des Alkoholüberschusses erfolgt auf eine das Reaktionsprodukt schonende Weise durch die geeignete Wahl von Vakuumdestillations-Methoden. Dabei wird bei einem Vakuum im Bereich von 0,01 bis 1 mbar destilliert. An sich gehört zur produkt-schonenden Destillation auch das Einstellen einer möglichst niederen Sumpftemperatur, worunter man die Temperatur des siedenden Gemisches versteht. Es hat sich jedoch im vorliegenden Fall überraschenderweise als vorteilhaft gezeigt, die Reaktionsmischung bis auf eine Sumpftemperatur von 160 bis 180 °C, insbesondere von 160 bis 170 °C, zu erhitzen, und zwar unabhängig davon, ob ein derartig hoher Wert bei der vorgegebenen Vakuumleistung zur Abdestillation des überschüssigen Alkohols notwendig wäre. Zwar führt eine derart hohe Sumpftemperatur zunächst unmittelbar zu einem Rohprodukt mit verschlechterter Farbqualität. Es konnte jedoch in unerwarteter Weise gezeigt werden, daß gerade die bei der hohen Sumpftemperatur behandelten Produkte nach dem Bleichen eine hellere Farbe und eine bessere Alkalistabilität im Sinne des oben angegebenen Tests besitzen als solche Produkte, die bei niederen Sumpftemperaturen behandelt worden waren und vor dem Bleichen eine scheinbar bessere Farbqualität aufwiesen. Es ist infolgedessen ein weiteres wichtiges Merkmal des Verfahrens, die Reaktionsmischung während der Verfahrensstufe der Entfernung des Alkoholüberschusses

- 16 -

im Hochvakuum auf die hohe Sumpftemperatur von ca. 160 bis 180 °C zu bringen, selbst wenn diese hohe Sumpftemperatur nicht für die Abdestillation des Alkoholüberschusses erforderlich wäre, was bei den kürzerkettigen Fettalkoholen der Fall ist.

Für die Destillation von Laboransätzen werden zur Entfernung des Alkoholüberschusses übliche Vakuumdestillationsgeräte benutzt. Bei technischen Ansätzen im Produktionsmaßstab wird die Abdestillation des Alkohols vorzugsweise nach einem zweistufigen Verfahren durchgeführt, wenn es sich bei dem Fettalkohol um einen solchen aus dem Kohlenstoffkettenlängenbereich 12 bis 20 handelt, wobei man in einer ersten Stufe eine Abreicherung des Fettalkoholanteils auf Werte von ca. 40 bis ca. 20 % mit einem Dünnschichtverdampfer oder einem Fallfilmverdampfer durchführt, und wobei diese erste Stufe auch zur Entgasung des Reaktionsgemisches dient. In einer zweiten Stufe wird mit einem Kurzwegverdampfer bzw. einem Dünnschichtverdampfer die weitere Fettalkoholabreicherung auf den gewünschten Endwert eingestellt. Dieser Endwert kann, bezogen auf das Endprodukt, bei Werten unterhalb 0,5 Gew.-% liegen, wenn das Produkt praktisch frei von dem Fettalkohol sein soll. Für den Fall, daß gezielt Fettalkoholanteile im Endprodukt erwünscht sind, können diese Fettalkoholanteile bei 3 bis 5 Gew.-% eingestellt werden. Es hat sich gezeigt,

daß Verfahrensendprodukte mit einem Fettalkoholanteil von über 2 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, gewisse anwendungstechnische Vorteile besitzen.

Für die schonende Auftrennung von temperaturempfindlichen Substanzgemischen gilt generell, daß sich zur schonenden Verdampfung bei reduziertem Druck Fallfilmverdampfer und insbesondere Dünnschichtverdampfer besonders gut eignen, weil sich in diesen

Geräten extrem kurze Verweilzeiten bei den erforderlichen höheren Temperaturen erreichen lassen. In dem vorliegenden Fall eignen sich zur Abreicherung des überschüssigen Fettalkohols mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen vom Alkylglykosid mit besonders guten Tenseideigenschaften vor allem Dünnschichtverdampfer. Als Dünnschichtverdampfer bezeichnet man solche Verdampfer, in denen ein hochviskoses schwer siedendes Gemisch auf eine beheizte Wand aufgegeben und dort durch rotierende Wischelemente mechanisch verteilt wird. Dabei werden dünne Flüssigkeitsschichten bzw. Flüssigkeitsfilme erzeugt, und die Filmoberflächen werden ständig erneuert. Die entstehenden Dämpfe strömen entgegen dem Fluß des Produktfilms und verlassen den Verdampfer in den außen angeordneten Kondensator. Im Dünnschichtverdampfer wird im allgemeinen bei Drucken von nur einigen mbar gearbeitet und die Verweildauer für das Produkt beträgt nur wenige Sekunden. In einer zweistufigen Anlage, wie sie in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt benutzt wird, fungiert das erste Verdampfergerät auch als Vorentgaserstufe für das in zweiter Stufe benutzte Verdampfergerät. Gase, die in der viskosen Flüssigkeit gelöst sind, werden so im Zuge der Abreicherung des Reaktionsproduktes an überschüssigem Fettalkohol im ersten Dünnschichtverdampfer aus der Flüssigkeit entfernt. Bei dem als zweites Verdampfergerät auch bevorzugt eingesetzten Kurzwegverdampfer handelt es sich im Prinzip um einen Wischfilmverdampfer mit einem im Verdampfer eingebauten Kondensator. Diese Geräte eignen sich zur Destillation hochsiedender und temperaturempfindlicher Produkte im Bereich 10^{-1} bis 10^{-4} mbar. Ähnlich wie bei dem Dünnschichtverdampfer wird auch bei dem Kurzwegverdampfer die Flüssigkeit mechanisch auf der Heizfläche durch Wischer verteilt. Erfindungsgemäß wird im Kurzwegverdampfer bzw. Dünnschichtverdampfer als zweite Stufe der überschüssige Alkohol auf praktisch beliebige Restgehalte, die unter 1 % liegen können, entfernt. Die

- 18 -

Zweistufenanordnung der Verdampfergeräte gestattet hohe Durchsätze in Verbindung mit der gezielten Einstellung des erwünschten Restgehaltes an Fettalkohol im Endprodukt. Für technische Zwecke lassen sich Dünnschicht- und Kurzwegverdampfer so dimensionieren, daß Durchsätze von bis zu 300 kg/qm und Stunde ohne weiteres möglich sind. Die erfindungsgemäß bevorzugte Verfahrensvariante mit der zweistufigen Fettalkoholabreicherungsanlage läßt sich prinzipiell auch in der passenden Dimensionierung für die Aufarbeitung von Laboransätzen verwenden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Alkylglykoside stellen Gemische dar, die im wesentlichen aus Alkylmonoglykosid und den Alkyloligoglykosiden, hier im wesentlichen beschränkt auf Di- und Triglykoside, und geringen Anteilen an Tetra- und Pentaglykosiden, bestehen. Die Verteilung zwischen Mono- und Oligoglykosiden in dem Verfahrensprodukt ergibt einen rechnerischen Oligomerisierungsgrad, der zwischen 1 und 5 liegt. Vorzugsweise wird das Verfahren so geführt, daß der Oligomerisierungsgrad zwischen 1 und 1,5 liegt, wobei die Menge an Alkylmonoglykosid, bezogen auf die Gesamtmenge, aus Alkylmonoglykosid und Alkyloligoglykosid deutlich über 70 Gew.-% liegt. (Zur Definition des Oligomerisierungsgrades siehe Paul J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, Seiten 35 bis 37). Die Gesamtmenge der übrigen Nebenbestandteile liegt meist unter 20 Gew.-%. Von diesen Nebenbestandteilen ist der Fettalkoholanteil variabel, da er von der Intensität der Fettalkoholabdestillation abhängt. Die Restalkoholmenge ist in den Verfahrensprodukten auf einen bevorzugten Bereich von 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2,5 Gew.-%, eingestellt. Die Restmengen an nicht umgesetzter Glykose liegen unterhalb von 1 %. Die Anteile an polymerer Glucose im Verfahrensprodukt liegen bei 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 20

Gew.-%. Die Mengen der Neutralisationsprodukte aus saurem Katalysator und basischer Verbindung und eventuellem Überschuß an dieser basischen Verbindung im Verfahrensprodukt liegen bei 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

Diese Mengenangaben beziehen sich auf das Reaktionsprodukt, wie es unmittelbar nach der Abdestillation des Fettalkoholüberschusses vorliegt. Das eigentliche Verfahrensprodukt ist die daraus durch Behandeln mit warmem Wasser und Bleichen mit Aktivsauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid resultierende wäßrige Paste mit 30 bis 60 Gew.-% Wasseranteil. Die Menge der Aktivsauerstoff-Verbindung beträgt dabei im allgemeinen 0,2 bis 1,5 Gew.-%, berechnet als H_2O_2 und bezogen auf die Menge des Produkts nach der Alkoholabtrennung. Da bei dem Bleichvorgang der pH-Wert abnimmt, wird zusammen mit der Perverbindung eine Base, z. B. Natriumhydroxid, zugesetzt, um pH-Werte zwischen 8 und 10 aufrechtzuerhalten. Die resultierende Lösung bzw. Paste enthält vorzugsweise die aus der Neutralisation des Katalysators und dem Bleichvorgang stammenden, nicht abgetrennten Salze. Es hat sich gezeigt, daß auf vielen Anwendungsgebieten diese nicht abgetrennten Salze in der wäßrigen Alkylglykosid-Paste nach Menge und Art nicht stören. Vielmehr handelt es sich hier um Verbindungen, die ohnehin übliche Bestandteile üblicher Wasch- und Reinigungsmittel darstellen. Das pastenförmige Verfahrensprodukt wird im allgemeinen, was seinen pH-Wert betrifft, so belassen, wie es nach dem Bleichprozeß anfällt, d. h. die Paste besitzt einen pH-Wert zwischen 8 und 10. Für besondere Anwendungszwecke kann der pH-Wert durch Zugabe einer sauren Verbindung, deren Anwesenheit für die weitere Verwendung günstig zumindest aber unschädlich ist, auf Werte um den Neutralpunkt herabgesetzt werden. Geeignete saure Zusätze sind beispielsweise saure Salze, wie Natrium- oder

- 20 -

Kaliumhydrogensulfat, anorganische Säuren wie Schwefelsäure oder organische Säuren wie Citronensäure oder Sulfonat- bzw. Sulfattenside in der Säureform.

Für eine längere Lagerzeit bzw. einen längeren Transport des pastenförmigen Reaktionsprodukts kann es von Bedeutung sein, daß mikrobielle Abbauprozesse wirksam verhindert werden. Zweckmäßigerweise enthält deshalb das erfindungsgemäß hergestellte pastenförmige Reaktionsprodukt einen die Lagerungsbeständigkeit verbessernden üblichen antimikrobiellen Zusatz in üblicher Menge. Dieser Zusatz besteht beispielsweise aus 0,1 bis 0,2 Gew.-% Glutardialdehyd.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von hellfarbigen und farbstabilen Alkylglykosiden nach der Methode der Direktsynthese ist durch die Anwendung der folgenden kumulativen Verfahrensschritte gekennzeichnet:

1. Die Glykose, insbesondere die Glucose, wird im Alkohol mit hochtourigen Rührern oder mit anderen hochwirksamen technischen Mischvorrichtungen feindispersiert.
2. Die zur Neutralisation des Säurekatalysators, vorzugsweise einer Sulfonsäure, verwendete Base besteht ganz oder überwiegend aus Magnesiumoxid.
3. Die Basenmenge wird so berechnet, daß über die eigentliche Neutralisation hinaus eine basisch reagierende Mischung, vorzugsweise von pH 8 bis 10 erhalten wird.
4. Das Reaktionsgemisch wird nach der Neutralisation nicht filtriert.
5. Beim Abdestillieren des überschüssigen Alkohols im Vakuum wird schließlich auf eine Sumpftemperatur von 160 bis 180 °C

- 21 -

erhitzt bzw. die Beheizungstemperatur im Verdampfergerät der zweiten Stufe auf etwa 170 °C bis 180 °C gebracht.

Die hohe Produktqualität des Endprodukts nach der Bleiche ist auf die kumulative Anwendung dieser Verfahrensschritte zusammen mit den anderen Verfahrensschritten zurückzuführen. Sinngemäß läßt sich diese Kombination von Verfahrensparametern auch bei den anderen Herstellungsverfahren für Alkylglykoside wie z. B. beim Umacetalisierungsverfahrens mit Butanol oder Propylenglykol, bzw. bei solchen Verfahren, die Polyglykosen, insbesondere Stärke und Stärkeabbauprodukte als Ausgangsstoffe benutzen, anwenden.

- 22 -

Beispiele

Die folgenden Beispiele beschreiben das erfindungsgemäße Verfahren.

Beispiel 1:

In diesem Beispiel wird das erfindungsgemäße Verfahren der Direktsynthese von C₁₂-Alkylglucosid im Labormaßstab nach der Methode der portionsweisen Zugabe einer Glucose/Fettalkoholsuspension (Slurry-Variante) beschrieben.

In einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Kolonne zur Wasserabscheidung wurden 559 g (3 Mol) n-Dodecanol und 2,2 g (11,2 mMol) Paratoluolsulfonsäure vorgelegt und auf 110 bis 114 °C erhitzt. Dann wurde eine Suspension von 180 g (1 Mol) wasserfreier Glucose (Puridex der Fa. Cerestar Deutschland GmbH) in weiteren 559 g (3 Mol) n-Dodecanol portionsweise, und zwar in 10 Portionen, in Abständen von 5 Minuten hinzudosiert. Dabei wurde vor der ersten Dosierung ein Vakuum, das zwischen 10 und 15 mbar schwankte, angelegt. Die Glucose/Fettalkoholsuspension war vor dem Dosieren ebenfalls auf ca. 110 °C erwärmt worden. Das Reaktionswasser wurde über den Destillationsaufsatz aus dem Reaktionsmilieu entfernt und in einer Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt war, ausgefroren und aufgefangen. Es wurden insgesamt 19 g Wasser gemessen.

Im Anschluß daran wurde noch 120 Minuten ebenfalls bei 110 bis 115 °C nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 90 °C abgekühlt und bei Normaldruck mit 2,0 g (17,5 mMol) Magnesiummethylat versetzt. Die Mischung wurde 30 Minuten lang gerührt. Das Reaktionsgemisch hatte anschließend einen pH-Wert zwischen 9 und 10. Bei einem Vakuum von 0,1 bis 0,01 mbar und einer Sumpftemperatur

- 23 -

von 120 bis 170 °C wurde der überschüssige Alkohol aus dem Reaktionskolben abdestilliert. Die Destillatmenge betrug 976 g; der Destillationsrückstand, d. h. das eigentliche Produkt fiel in einer Menge von 299,1 g an. Dieser Rückstand wurde bei einer Temperatur von 90 °C mit Wasser und 4,5 g einer 35%igen H₂O₂-Lösung versetzt und so unter Rühren innerhalb von 120 Minuten zu einer 60%igen Paste verarbeitet. Während des Bleichprozesses wurde der pH-Wert kontrolliert und durch Hinzufügen von NaOH 50%ig auf dem Wert von pH 9 gehalten.

Produktkenndaten: Hydroxylzahl: 656; restlicher Fettalkohol: 0,7 Gew.-%; Dodecylmonoglucosid: 67 Gew.-%; Dodecyl diglucosid: 16 Gew.-%; Dodecyltriglucosid: 5 %; Dodecyltetraglucosid 2 Gew.-%; Dodecylpentaglucosid 1 Gew.-%; Polyglucose: 7 Gew.-%, Glucose unter 1 Gew.-%. Klettzahlen: nach der Bleiche: 20; nach dem Farbstabilitätstest: 25.

Beispiel 2:

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines C₁₂/C₁₄-Alkylglucosids aus wasserfreier Glucose und einem technischen Fettalkohol (Gemisch aus ca. 75 Gew.-% Dodecanol und ca. 25 Gew.-% Tetradecanol) nach der sogenannten Batch-Variante (Ansatz mit der Gesamtmenge der Reaktionskomponenten) im Kleintechnikumsmaßstab

In einem 150 Liter-Kessel aus Edelstahl wurden 25,0 kg (129 Mol) des Dodecanol/Tetradecanol-Gemisches (Lorol S, Henkel KGaA) und 7,7 kg (43 Mol) wasserfreie Glucose (Puridex) vorgelegt und auf etwa 80 °C unter Rühren aufgeheizt. Dann wurden 53 g (0,28 Mol) p-Toluolsulfonsäure hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch weiter auf ca. 115 °C aufgeheizt, wobei gleichzeitig ein Vakuum von ca. 20 mbar angelegt wurde. Unter diesen Bedingungen wurde während etwa 4 Stunden lang gerührt und dabei das

- 24 -

Reaktionswasser im Vakuum abgezogen. Die resultierende gelblich trübe Reaktionslösung wurde auf 90 °C abgekühlt und bei Normaldruck mit 35 g (0,87 Mol) Magnesiumoxid versetzt. Daraufhin wurde 30 Minuten nachgerührt. In der Reaktionsmischung wurde ein pH-Wert von ca. 10, gemessen. Danach wurde bei einem Vakuum von 0,5 bis 1 mbar der Alkoholüberschuß abdestilliert, wobei man die Sumpftemperatur im Laufe von 3 Stunden auf 170 °C erhöhte. Während der insgesamt 3 Stunden lang dauernden Destillation, die im Reaktionskessel durchgeführt wurde, wurden ca. 20 kg Fettalkohol abdestilliert. Der Destillationsrückstand stellte eine orangerote klare Schmelze dar, die auf ca. 105 °C abgekühlt und dann mit entsalztem Wasser von 70 °C zu einer ca. 50%igen Paste vermischt wurde. Dann wurden 100 ml 50%ige Natronlauge als 1 Portion und 200 ml 35%iges Wasserstoffperoxid in 5 Portionen während 2 1/2 Stunden hinzugegeben. Danach wurde das Gemisch weitere 5 Stunden bei 80 °C gerührt. Als Reaktionsendprodukt wurden so 18,9 kg einer hellgelben transparenten Paste (49,1 % Wasser, pH-Wert 9 bis 10) erhalten.

Produktkenndaten: Hydroxylzahl: 694; restlicher Fettalkohol: 1,8 %; Monoglucosid: 51 Gew.-%; Diglucosid: 16 Gew.-%; Triglucosid: 6 Gew.-%; Tetraglucosid: 4 Gew.-%; Pentaglucosid: 2 Gew.-%; Hexaglucosid unter 1 Gew.-%; Polyglucose: ca. 17 Gew.-%; Salze unter 2 Gew.-%. Klettzahlen: 20/20.

Nach 1/2jähriger Lagerung des Produkts waren die Farbzahlen und die Zusammensetzung (gaschromatographisch bestimmt) unverändert.

Zum Vergleich wurde die Farbstabilität eines nach den Lehren des Standes der Technik hergestellten Produkts bestimmt. Dieses Produkt wurde nach Beispiel 6 von US 3,839,318, Mansfield, mit einer Dodecanol/Tetradecanol-Mischung hergestellt, allerdings wurde zum

- 25 -

Neutralisieren des sauren Katalysators (Schwefelsäure) nicht die wäßrige Natronlauge des Beispiels 6, sondern gemäß EP 132 046 B1 Natriumethylat als Base benutzt und der pH-Wert auf 7,0 eingestellt. Das so erhaltene Produkt hatte die Klettzahl 45 bzw. 125 nach dem Behandeln mit Alkali gemäß Farbstabilitätstest. Nach Überführen in eine 60%ige Paste und Bleichen mit H_2O_2 wurden die Klettzahlen 25 (direkt nach der Bleiche, pH-Wert kleiner als 7) bzw. 110 (nach Farbstabilitätstest) gemessen. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde der Destillationsrückstand lediglich auf 130 °C abgekühlt. Das resultierende Verfahrensprodukt hatte die gleichen Kenndaten.

Beispiel 3:

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von C_{12}/C_{14} -Alkylglucosid in einem großtechnischen Ansatz

Von der Gesamtmenge von 1860 kg C_{12}/C_{14} -Fettalkohol (Verteilung: Dodecanol ca. 75 Gew.-%, Tetradecanol ca. 25 Gew.-%) wurde die Hälfte in einem 2,5 m³-Reaktor zusammen mit 300 kg wasserfreier Glucose (Puridex) zu einer Suspension verarbeitet. Die Feindispersgierung der Suspension erfolgte mit Hilfe eines Stator/Rotor-Mischers, wobei sich die Suspension auf 75 °C erwärmte. In einem zweiten Reaktor (3,2 m³) mit Destillationskolonne und externem Flüssigkeitskreislauf, der aus einer Pumpe und einem Wärmeaustauscher bestand, wurde der restliche Fettalkohol zusammen mit 3,9 kg p-Toluolsulfonsäure vorgelegt und auf 115 °C erhitzt. Der Reaktor wurde dann auf einen Druck von 20 bis 30 mbar evakuiert. Dann wurde während 1 Stunde die Glucose/Fettalkohol-Suspension kontinuierlich hinzugegeben. Während dieser Zeit und einer Nachreaktionszeit von 2 Stunden wurden insgesamt 30 kg Wasser abdestilliert. Die zur Entfernung des

- 26 -

Wassers und zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur notwendige Wärmeenergie wurde über den externen Flüssigkeitskreislauf in das Reaktionsgemisch eingebracht. Das Reaktionswasser wurde in einer gekühlten Vorlage aufgefangen und gemessen. Nach beendeter Reaktion wurde auf 90 °C abgekühlt. Dann wurden zur Neutralisation des sauren Katalysators 2,9 kg Magnesiummethylat in fester Form über den externen Flüssigkeitskreislauf eingesaugt. Danach wurde Normaldruck eingestellt.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in einen Dünnschichtverdampfer Typ Sambay (0,75 qm Verdampferfläche, 8 mbar, ca. 170°C) geleitet und der überschüssige Fettalkohol bis auf einen Abreicherungswert von ca. 32 % abgetrennt. Das bei 135 °C gehaltene Produkt war niedrig viskos und konnte leicht in einen Kurzwegverdampfer mit Rollenwischer vom Typ KD 75, Fa. Leybold, übergeführt werden. Der Kurzwegverdampfer wurde unter den folgenden Bedingungen betrieben: Verdampferfläche 0,75 qm; Arbeitsdruck 0,075 mbar, im Verdampfer gemessen; Beheizungs-temperatur 170 °C; Sumpfablauf-temperatur 162 °C. Alternativ wurde in einem zweiten Ansatz ein Dünnschichtverdampfer auch in der zweiten Abreicherungsstufe verwendet. Das Produkt wurde chargenweise (90 kg) in geschmolzenem Zustand bei 150 °C in einem Druckkessel mit ca. 88 kg Wasser von Raumtemperatur versetzt, um so eine ca. 50%ige Paste herzustellen. Separat wurden 1,3 kg einer 35%igen H₂O₂-Lösung und 0,9 kg einer 50%igen NaOH-Lösung zudosiert. Nach 3stündigem Rühren bei 90 °C wurde auf 50 °C abgekühlt.

Produktkenndaten: pH-Wert 9,5; Klettzahl 23 (nach der Bleiche) bzw. 26 nach dem Behandeln mit Alkali und in der Wärme nach dem Farbstabilitätstest. Zusammensetzung des Produkts (wasserfrei): Hydroxylzahl 650; restlicher Fettalkohol 3 Gew.-%; Alkylmonogluco-
cosid 62,8 Gew.-%; Alkyldigluco-
sid 15,4 Gew.-%; Alkyltrigluco-
sid

- 27 -

5,8 Gew.-%; Alkyltetraglucosid 2,5 Gew.-%; Alkylpentaglucosid 1,1 Gew.-%; Alkylhexaglucosid 0,2 Gew.-%; Polyglucose 6 Gew.-%; Glucose weniger als 1 Gew.-%; Salze weniger als 2 Gew.-%.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur direkten Herstellung von Alkylglykosiden durch Acetalisierungsreaktion von höheren aliphatischen primären Alkoholen mit Glykosen, insbesondere mit Glucose, in Gegenwart eines sauren Katalysators, rascher Entfernung des Reaktionswassers, Neutralisation des Katalysators mit einer Base, Abdestillation des Alkoholüberschusses und Überführen des Reaktionsproduktes in eine wäßrige Paste und Bleichen dieser Paste, wobei der aliphatische Alkohol im molaren Überschuß zur Glykose eingesetzt wird, und wobei die Bildung und Abführung des Reaktionswassers unter Vakuum erfolgt und Reaktionstemperaturen über 80 °C angewendet werden, dadurch gekennzeichnet, daß man:
 - a) Mischungen aus aliphatischem primärem Alkohol, Glykose und saurem Katalysator bei erhöhter Temperatur erzeugt und zur Reaktion bringt, wobei man entweder
 - (i) eine Teilmenge des Alkohols mit dem Katalysator vorlegt, die Mischung erwärmt, und dann eine erwärmte Suspension der Glykose in der restlichen Alkoholmenge portionsweise oder kontinuierlich zu der Alkohol/Katalysatormischung zudosiert und dabei im Vakuum das entstehende Reaktionswasser abdestilliert, oder
 - (ii) eine Mischung des gesamten Alkohols und der Glykose vorlegt, erwärmt und den sauren Katalysator zur erwärmten Mischung hinzugibt, dann ein Vakuum anlegt und weiter bis zum Einsetzen der Reaktion erwärmt und das entstehende Reaktionswasser abdestilliert,
 - b) dabei die Ansatzverhältnisse so wählt, daß das

- 29 -

- Molverhältnis Glykose zu aliphatischem Alkohol bei 1 : 2 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 3 bis 1 : 6 liegt,
- c) das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur und diesem Unterdruck so lange hält, vorzugsweise unter Durchmischung, bis das Reaktionswasser vollständig entfernt ist,
- d) anschließend das Reaktionsgemisch auf ca. 90 ° abkühlt, dann eine organische oder anorganische basische Alkali-, Erdalkali- oder Aluminium- bzw. Alkali/Aluminiumverbindung in solchen Mengen hinzufügt, daß sich über die Neutralisation des sauren Katalysators hinaus ein pH-Wert von wenigstens 8, vorzugsweise 8 bis 10 einstellt, und vorzugsweise erst danach Normaldruck herstellt,
- e) daß man vorzugsweise ohne vorherige Filtration den überschüssigen Alkohol aus dem alkalischen Gemisch im Vakuum auf an sich übliche, das Reaktionsprodukt schonende Weise auf einen Wert von unterhalb 5 Gew.-% des Reaktionsproduktes abdestilliert, und
- f) daß man anschließend auf ca. 105 °C bis 130 °C abkühlt und durch Hinzugabe von Wasser eine 30- bis 70prozentige Paste erzeugt, die man durch vorzugsweise portionsweises Hinzufügen von Aktivsauerstoffverbindungen, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, ca. 0,1 bis 5 Stunden bei ca. 80 °C rührt, wobei man gegebenenfalls durch Hinzufügen von Alkali, vorzugsweise Natronlauge, dafür sorgt, daß der pH-Wert während dieses Bleichprozesses bei 8 bis 10 bleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als höhere aliphatische primäre Alkohole solche mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen einsetzt.

- 30 -

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Teilmenge etwa 30 bis 70 Gew.-% des Alkohols zusammen mit dem Katalysator vorlegt, die Mischung auf etwa 100 bis 120 °C erwärmt, und dann die Glykose in erwärmter Suspension in der restlichen Alkoholmenge, vorzugsweise kontinuierlich unter Vakuum, hinzugibt und das entstehende Reaktionswasser abdestilliert.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung der gesamten Alkoholmenge und der Glykose vorlegt, erwärmt, dann den sauren Katalysator zu der erwärmten Mischung hinzugibt, ein leichtes Vakuum anlegt und weiter bis auf ca. 100 bis 120 °C erwärmt und das entstehende Reaktionswasser abdestilliert.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Glykose/Alkohol-Suspension einer Feindispergierung unterzieht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vakuum so einstellt, daß der Siedepunkt des Alkohols um wenigstens 30 °C gesenkt wird, vorzugsweise daß man ein Vakuum von 10 bis 50 mbar einstellt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als höhere aliphatische primäre Alkohole gesättigte C₁₂-C₁₈-Alkohole, die vorzugsweise geradkettig sind, einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als saure Katalysatoren solche Verbindungen

und in solchen Mengen verwendet, daß deren resultierende Alkali-, Erdalkali- bzw. Aluminium-Salze im Produkt verbleiben können, vorzugsweise eine Säure aus der Gruppe, bestehend aus Schwefelsäure, Phosphorsäure oder aliphatische und/oder aromatische Sulfonsäuren, vorzugsweise Paratoluolsulfonsäure, in einer Menge von vorzugsweise 0,005 bis 0,02 Mol pro Mol der eingesetzten Glykose.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als basische Substanzen für die Neutralisation des sauren Katalysators und darüber hinaus für die Einstellung eines basischen pH-Werts anorganische, feinpulverisierte Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus Calciumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, die Zeolithe NaA oder NaX, vorzugsweise in Kombination mit Calciumhydroxid, und als organische Verbindungen die Alkoholate von niedrig siedenden Alkoholen, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoholen, in Form der Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetall-Verbindungen, einsetzt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als anorganische basische Verbindung Magnesiumoxid und als organische basische Verbindung ein Magnesiumalkoholat, insbesondere Magnesiumethylat einsetzt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Neutralisation die basische Reaktionsmischung unter einem Vakuum, das zur Abdestillation des Alkoholüberschusses erforderlich ist, bis auf eine Sumpftemperatur von 160 bis 180 °C, insbesondere von 160 bis 170 °C erhitzt, wobei man auch bei Ansätzen mit kürzerkettigen

- 32 -

Alkoholen mit entsprechend niederen Siedepunkten diese hohe Sumpftemperatur einstellt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Anwendung der folgenden kumulativen Verfahrensschritte:

1. Die Glykose, insbesondere die Glucose, wird im Alkohol mit hochtourigen Rührern oder mit anderen hochwirksamen technischen Mischvorrichtungen feindispersiert.
2. Die zur Neutralisation des Säurekatalysators, vorzugsweise einer Sulfonsäure, verwendete Base besteht ganz oder überwiegend aus Magnesiumoxid.
3. Die Basenmenge wird so berechnet, daß über die eigentliche Neutralisation hinaus eine basisch reagierende Mischung, vorzugsweise von pH 8 bis 10 erhalten wird.
4. Das Reaktionsgemisch wird nach der Neutralisation nicht filtriert.
5. Beim Abdestillieren des überschüssigen Alkohols im Vakuum wird schließlich auf eine Sumpftemperatur von 160 bis 180 °C erhitzt bzw. die Beheizungstemperatur im Verdampfergerät der zweiten Stufe auf etwa 170 °C bis 180 °C gebracht.

13. Alkylglykosid als Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß dessen Oligomerisierungsgrad bei 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 1,5, liegt und insbesondere so eingestellt wird, daß die Menge an Alkylmonoglykosid, bezogen auf die Gesamtmenge aus Alkylmonoglykosid und Alkyloligoglykosid, deutlich über 70 Gew.-% liegt.

- 33 -

14. Erzeugnis nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Restalkoholmenge, bezogen auf das wasserfreie Produkt, auf 0,2 bis 5, insbesondere 0,5 bis 2,5 Gew.-% eingestellt ist.
15. Erzeugnis nach den Ansprüchen 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wäßrigen Paste mit 30 bis 60 Gew.-% Wasseranteil vorliegt, welche die aus der Neutralisation des Katalysators und dem Bleichvorgang stammenden Salze enthält.
16. Erzeugnis in Form einer wäßrigen Paste nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es einen die Lagerungsbeständigkeit verbessernden antimikrobiellen Zusatz in Mengen von 0,1 bis 0,2 Gew.-% enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 89/01118

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁵ : C 07 H 15/04													
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁷ Classification System: Classification Symbols: Int.Cl. ⁵ : C 07 H 15/00 Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸													
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category [*]</th> <th>Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th>Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>EP, A, 0132046 (PROCTER & GAMBLE) 23 January 1985, see page 9, line 16 - page 11, line 30; claim 1 (cited in the application) --</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US, A, 3839318 (R.C. MANSFIELD) 1 October 1974, see column 6, lines 24-67; claim 1 (cited in the application) --</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP, A, 0165721 (STALEY) 27 December 1985, see page 16, line 1 - page 18, line 18; claims 1,2 (cited in the application) _____</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>		Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	EP, A, 0132046 (PROCTER & GAMBLE) 23 January 1985, see page 9, line 16 - page 11, line 30; claim 1 (cited in the application) --	1	A	US, A, 3839318 (R.C. MANSFIELD) 1 October 1974, see column 6, lines 24-67; claim 1 (cited in the application) --	1	A	EP, A, 0165721 (STALEY) 27 December 1985, see page 16, line 1 - page 18, line 18; claims 1,2 (cited in the application) _____	1
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³											
A	EP, A, 0132046 (PROCTER & GAMBLE) 23 January 1985, see page 9, line 16 - page 11, line 30; claim 1 (cited in the application) --	1											
A	US, A, 3839318 (R.C. MANSFIELD) 1 October 1974, see column 6, lines 24-67; claim 1 (cited in the application) --	1											
A	EP, A, 0165721 (STALEY) 27 December 1985, see page 16, line 1 - page 18, line 18; claims 1,2 (cited in the application) _____	1											
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>													
IV. CERTIFICATION <table border="1"> <tr> <td> Date of the Actual Completion of the International Search 22 November 1989 (22.11.89) </td> <td> Date of Mailing of this International Search Report 20 December 1989 (20.12.89) </td> </tr> <tr> <td> International Searching Authority European Patent Office </td> <td> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>		Date of the Actual Completion of the International Search 22 November 1989 (22.11.89)	Date of Mailing of this International Search Report 20 December 1989 (20.12.89)	International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer								
Date of the Actual Completion of the International Search 22 November 1989 (22.11.89)	Date of Mailing of this International Search Report 20 December 1989 (20.12.89)												
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer												

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 8901118

SA 31392

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 13/12/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0132046	23-01-85	US-A- 4713447	15-12-87
		CA-A- 1219860	31-03-87
		DE-A- 3468217	04-02-88
		DE-A- 3470543	26-05-88
		EP-A, B 0132043	23-01-85
		CA-A- 1220197	07-04-87

US-A- 3839318	01-10-74	None	

EP-A- 0165721	27-12-85	US-A- 4557729	10-12-85
		CA-A- 1230873	29-12-87
		DE-A- 3561825	14-04-88
		JP-A- 61033193	17-02-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 89/01118

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. C: C 07 H 15/04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. C5	C 07 H 15/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
A	EP, A, 0132046 (PROCTER & GAMBLE) 23. Januar 1985, siehe Seite 9, Zeile 16 - Seite 11, Zeile 30; Patentanspruch 1 (In der Anmeldung erwähnt) --	1
A	US, A, 3839318 (R.C. MANSFIELD) 1. Oktober 1974, siehe Spalte 6, Zeilen 24-67; Patentanspruch 1 (In der Anmeldung erwähnt) --	1
A	EP, A, 0165721 (STALEY) 27. Dezember 1985, siehe Seite 16, Zeile 1- Seite 18, Zeile 18; Patentansprüche 1,2 (In der Anmeldung erwähnt) -----	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. November 1989		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 20 DEC 1989
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Beamteten T.K. WILLIS

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 8901118
SA 31392

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 13/12/89
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0132046	23-01-85	US-A- 4713447	15-12-87
		CA-A- 1219860	31-03-87
		DE-A- 3468217	04-02-88
		DE-A- 3470543	26-05-88
		EP-A, B 0132043	23-01-85
		CA-A- 1220197	07-04-87

US-A- 3839318	01-10-74	Keine	

EP-A- 0165721	27-12-85	US-A- 4557729	10-12-85
		CA-A- 1230873	29-12-87
		DE-A- 3561825	14-04-88
		JP-A- 61033193	17-02-86

EPO FORM P0073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

WO 90/03977

Henkel KGaA
Dr. HH/Ne
12th July, 1989

Patent Application

D 7960

A process for the direct production of alkyl glycosides

5 This invention relates to a further development of the process for the direct production of surface-active alkyl glycosides, i.e. the acetals of sugars and aliphatic alcohols, by direct acid-catalyzed reaction of the alcohols with the sugars with elimination of water.

10 The name alkyl glycosides is used in the following for the reaction products of sugars and aliphatic alcohols, the sugar component being selected from any of the aldoses or even ketoses in the broadest sense hereinafter referred to as glycoses, including for example glucose, fructose,
15 mannose, galactose, talose, gulose, allose, altrose, idose, arabinose, xylose, lyxose and ribose. The aldoses are preferably used by virtue of their better reactivity. Among the aldoses, glucose is particularly suitable because it is readily obtainable and available in industrial
20 quantities. The alkyl glycosides produced with particular preference by the process according to the invention are therefore the alkyl glucosides. The term alkyl in alkyl glycoside in the broadest sense encompasses the residue of an aliphatic alcohol of any chain length, preferably a
25 primary aliphatic alcohol and, more preferably, a fatty alcohol obtainable from natural fats, so that the term encompasses saturated and unsaturated residues and mixtures thereof, including those of different chain length in admixture. The names alkyl oligoglycoside, alkyl polyglycoside, alkyl oligosaccharide and alkyl polysaccharide

apply to those alkylated glycoses in which an alkyl radical in the form of the acetyl is attached to more than one glucose residue, i.e. to a poly- or oligosaccharide residue. These names are regarded as synonymous with one another. Accordingly, an alkyl monoglycoside is the acetal of a monosaccharide. Since mixtures are generally obtained in the acid-catalyzed reaction of sugars and fatty alcohols, the name alkyl glycoside is used in the following both for alkyl mono-glycosides and also for alkyl poly-(oligo)glycosides and, in particular, mixtures thereof, including any secondary components, providing the structural differences are not crucial.

The surface-active alkyl glycosides have been known for more than 50 years as ingredients of detergents. Thus, Austrian patent 135 333 describes the production of lauryl glucoside and acetyl glucoside from acetobromoglucose and the particular fatty alcohol in the presence of a base. Direct synthesis from glucose and lauryl alcohol using hydrogen chloride as an acidic catalyst is also described therein. According to the teaching of German patent 611 055, alkyl glucosides are produced from pentaacetyl glucose and the fatty alcohol in the presence of anhydrous zinc chloride. The maltosides and lactosides of aliphatic alcohols containing more than 8 carbon atoms and their use as surfactants are known from German patent 593 422. For example, it is stated in this publication that cetyl maltoside improves the washing effect of soap, which at that time was the most important surfactant, which is explained by the effect of cetyl maltoside as a lime soap dispersant. The sixties and seventies saw several proposals for the improved production of alkyl glycosides either by direct reaction of the glucose, generally glucose, with an excess of the alcohol and an acid as catalyst or using a lower alcohol or glycol as solvent and reactant to a primary reaction product, from which the surface-active

alkyl glycoside is obtained by transacetalization with the relatively long-chain alcohol. US patent 3,450,690 (Gibbons et al) describes a process for the direct synthesis of alkyl glucosides, albeit with C_{1-8} alkanols, secondary synthesis products or impurities producing unwanted discoloration in the alkaline medium being removed from the crude product by treatment of the crude product in aqueous solution while heating with inorganic or organic bases such as, for example, sodium hydroxide, sodium methylate, calcium hydroxide, barium hydroxide, barium methylate or strongly basic amines. The acidic catalyst (for example sulfuric acid) not only is said to be neutralized, an alkaline pH value of at least 8 is actually adjusted. After heating to temperatures of 50 to 200°C, the impurities precipitate. They are then filtered off and the alcohol excess is distilled off. The aqueous solution in this literature reference is understood to be the mixture of the excess of the alcoholic reactant and the water formed during the reaction. In some Examples, the excess alcohol (ethanol) is removed and partly replaced by water. After the insoluble precipitate has been filtered off, the filtrate is lightened by treatment with active carbon. Bleaching with hydrogen peroxide is also mentioned as an equivalent measure to the treatment with active carbon. Calcium hydroxide is preferably used as the base. US patent 3,839,318 (Mansfield et al) describes a process for the direct glucosidation of long-chain alcohols in which the reaction rate is controlled through the reaction temperature and the catalyst concentration in such a way that the water of reaction formed is quickly removed from the reaction mixture by azeotropic distillation. A hydrocarbon, for example hexane or heptane, is preferably added as solvent to facilitate the rapid azeotropic distillation of the water. The reaction mixture is then neutralized with an aqueous solution of sodium hydroxide (alkaline pH

values may even be adjusted in this neutralization step). The excess alcohol is then removed in the usual way by distillation. Conversion of the reaction product into an aqueous paste and bleaching of this paste with sodium perborate are also described.

According to European patent application 132 046 (Procter & Gamble, Letton) the acidic catalyst in a direct synthesis process is neutralized with an organic base, a narrow pH range in the vicinity of the neutral point (pH 6.6 to 7 and preferably 6.7 to 6.8) being adjusted. The organic base used is either an alkali (Na, K, Li) or alkaline earth (Ba, Ca) or aluminium salt of a weak low molecular weight acid, for example sodium acetate, or a corresponding alcoholate, for example sodium ethylate.

European patent application 96 917 (Procter & Gamble, Farris) describes an improved process for acid-catalyzed direct synthesis, in which a monosaccharide, preferably glucose, is added continuously or in portions to a mixture of fatty alcohol and catalyst at 80 to 150°C so that never more than 10% unreacted monosaccharide is present in the reaction mixture.

According to European patent application 77 167 (Rohm & Haas, Arnaudis), the color quality of surface-active alkyl glycosides can be improved by using a typical acidic catalyst together with an acidic reducing agent from the group consisting of phosphorous acid, hypophosphorous acid, sulfurous acid, hyposulfurous acid, nitrous acid and/or hyponitrous acid or the corresponding salts in the production of the alkyl glycosides.

According to the teaching of European patent application 102 558 (BASF, Lorenz et al), light-colored C₃₋₅ alkyl glucosides are obtained by production in the presence of an acidic catalyst and at least equivalent quantities of an alkali metal salt of a boric acid, preferably sodium perborate.

Finally, it is proposed in European patent application 165 721 (Staley, McDaniel et al) to treat an aqueous solution of a surface-active alkyl polyglucoside first with an oxidizing agent, preferably with a hydrogen peroxide solution, and then with a sulfur dioxide source, for example an aqueous solution of sodium bisulfite. The products thus obtained are said to be color-stable, even after prolonged storage.

In the production of surfactant raw materials, efforts have always been made to obtain substantially colorless products. Colored impurities or initially colorless products which discolor in storage are often classified as low-grade or unuseable unless aesthetically satisfactory mixtures can be obtained with them. Color stability in alkaline medium is a particularly important factor in the further processing of surfactant raw materials. Although industrial surfactant raw materials can often be converted into light-colored products, which remain light-colored even in storage and in alkaline medium, by bleaching, for example with aqueous hydrogen peroxide solutions, this bleaching treatment cannot be successfully applied to hitherto known surface-active alkyl glycosides because even apparently lightened products reassume a dark-brown coloration when, after bleaching, they are treated with aqueous alkali at elevated temperature. Known processes for the production of alkyl glycosides, which also seek to improve color quality and stability in storage, are attended by the disadvantage that either additional chemical agents have to be added during the production process or the reaction product itself has to be aftertreated with such chemical agents. The object of the present invention is to provide a new process for the production of surface-active alkyl glycosides by so-called direct synthesis in which a suitable choice and configuration of the process parameters ensures that the product bleached in the final step of the

process retains its lightness during storage and further processing, even under alkaline conditions at elevated temperature. Another object of the invention is to arrange the process steps in such a way that a minimum of chemical reactants and a minimum of process measures are sufficient. A final object of the invention is to select the process steps in such a way that the process can be carried out on an industrial scale without any scaling-up problems and is suitable for the production of surface-active alkyl glycosides in such quantities that the end product can be processed as a surfactant raw material in the detergent industry.

It has now been found that these and other objects can be achieved by a novel combination of both known and also new process features into a new direct synthesis process..

Accordingly, the present invention relates to a process for the direct production of alkyl glycosides by acetalization of higher aliphatic primary alcohols with glycoses, particularly glucose, in the presence of an acidic catalyst, rapid removal of the water of reaction, neutralization of the catalyst with a base, removal of the alcohol excess by distillation and conversion of the reaction product into an aqueous paste and bleaching of this paste, the aliphatic alcohol being used in a molar excess to the glucose and the formation and removal of the water of reaction taking place in vacuo and reaction temperatures above 80°C being applied. The process is characterized in that

a) mixtures of aliphatic primary alcohol, glucose and acidic catalyst are prepared and reacted at elevated temperature, either

(i) part of the alcohol being initially introduced with the catalyst, the mixture being heated and a heated suspension of the glucose in the remaining quantity of alcohol being added continuously

or in portions to the alcohol/catalyst mixture and the water of reaction formed being distilled off in vacuo, or

5 (ii) a mixture of the entire alcohol and the glyucose being initially introduced, heated and the acidic catalyst being added to the heated mixture, a vacuum subsequently being applied and the mixture being further heated until the reaction begins and the water of reaction formed being distilled
10 off,

b) the mixing ratios are selected so that the molar ratio of glyucose to aliphatic alcohol is from 1:2 to 1:10 and preferably from 1:3 to 1:6,

15 c) the reaction mixture is kept at that temperature and under that reduced pressure, preferably while mixing, until the water of reaction has been completely removed,

d) the reaction mixture is subsequently cooled to approximately 90°C, after which an organic or inorganic basic alkali, alkaline-earth or aluminium or alkali/
20 aluminium compound is added in such quantities that, over and above the neutralization of the acidic catalyst, a pH value of at least 8 and preferably in the range from 8 to 10 is established and normal
25 pressure is preferably only established thereafter,

e) the excess alcohol is distilled off from the alkaline mixture in vacuo, preferably without preliminary filtration, to a value below 5% by weight of the reaction product by any of the methods known per se
30 which do not damage the reaction product and

f) the mixture is subsequently cooled to approximately 105 to 130°C and a 30 to 70% paste is produced by addition of water and is stirred for about 0.1 to 5 hours at approximately 80°C by the addition, preferably
35 in portions, of active oxygen compounds, prefer-

ably hydrogen peroxide, measures optionally being taken by addition of alkali, preferably sodium hydroxide, to ensure that the pH value remains at 8 to 10 during this bleaching process.

5 The reaction product is obtained in the form of a colorless to yellowish aqueous paste. It has surprisingly been found that this paste retains its original color quality substantially unchanged during storage and, above all, even during further processing in alkaline medium.
10 The color stability of the product is determined by a simple test. To this end, a sample of the product is mixed with water to form an approximately 50% paste, after which concentrated sodium hydroxide is added at normal temperature so that a pH value of approximately 12 to 13 is
15 adjusted. The paste is then heated for 30 minutes to 100°C. In the mixtures containing process products, little or no color change occurred after this treatment. The color values of the products were determined by the KLETT method (5% solution in water/isopropyl alcohol 1:1, 1 cm
20 cell, blue filter). Long-term storage tests of the paste-form product under typical conditions and further processing of the stored product above all to detergents and cleaning preparations and the alkaline conditions which this involves can be reliably simulated by this test method.
25 The end products of the process preferably have Klett values of less than 35.

 The glucose preferably used in the process according to the invention is glucose. Commercially available glucose often contains 1 mol water of crystallization.
30 This glucose containing water of crystallization may readily be used, although the water of crystallization present is also best removed from the reaction medium by thermal measures, preferably before contact with the catalyst. However, since anhydrous glucose is also commercially available in large quantities, it is preferred to
35

use anhydrous glucose in the form of a finely divided powder.

Suitable catalysts are, generally, any acidic compounds, including the so-called Lewis acids which catalyze the acetalization reaction between the fatty alcohol and the sugar molecule. Of these catalysts, sulfuric acid, phosphoric acid, aliphatic and/or aromatic sulfonic acids, preferably p-toluenesulfonic acid, and the sulfoacidic ion exchanger resins are particularly suitable. Preferred catalysts for the process according to the invention are sulfuric acid and, above all, p-toluenesulfonic acid which has a less corrosive effect on appliances and pipes of steel. Acidic ion exchangers are also suitable in the present case providing the catalyst is separated off after acetalization of the glyose. In such a case, a suitable basic compound is preferably added after separation of the acidic exchanger resin to adjust the mixture to a pH of 8 to 10.

The conditions under which the three components, aliphatic alcohol, glyose and catalyst, are mixed may be varied within wide limits. Thus, in one variant of the process according to the invention, it is possible initially to introduce a mixture of the total quantities of all three components and to initiate the reaction by heating. In another variant, part of the alcohol is initially introduced with the catalyst and a heated suspension of the glyose in the remaining quantity of alcohol is gradually added. Addition in portions is preferred for laboratory-scale batches while continuous addition is preferred for industrial batches. The time intervals at which the individual portions are added are preferably selected so that a substantially clear phase is always present, i.e. the quantity of unreacted glyose in the reaction mixture is kept very small, i.e. no more than 10%. The mixing ratio of glyose to aliphatic alcohol may also be varied

within wide limits. It is possible in this way to control the degree of distribution between alkyl monoglycoside and alkyl oligoglycosides in the reaction product.

5 In the case of laboratory-scale batches and, above all, in the case of industrial-scale batches, it has been found that the fine dispersion of the glycoside in the alcohol, particularly the long-chain alcohol, has a considerable positive effect on the quality of the reaction product. The fine dispersion is achieved by intensively
10 mixing the finely powdered glycoside, above all the glucose, optionally after fine grinding, with the alcohol. For laboratory batches, it has proved to be suitable to use a high-speed standard laboratory stirrer or even ultrasonication for this purpose. For industrial batches, inline
15 mixers, for example a stator/rotor mixer, are advantageously used for the fine dispersion. This fine-dispersion measure has the desired additional effect of heating the suspension.

20 A vacuum of approximately 10 to 50 mbar is applied during formation and removal of the water of reaction. The mixture is heated and preferably continuously mixed during the reaction which, in the case of laboratory-scale batches, is done by simple stirring whereas, in the case of industrial-scale batches, the mixture is heated and mixed
25 by pump circulation through an external liquid circuit incorporating a heat exchanger. During application of the heat required to maintain the reaction temperature, it is essential that there be only a slight temperature difference between the wall of the reactor and the reaction
30 mixture to avoid overheating. To establish this slight temperature difference, it is sufficient for laboratory-scale batches to use a standard oil bath with a thermostat and, at the same time, vigorously to stir the reaction mixture. In the case of industrial-scale batches, it has
35 proved to be of particular advantage to apply the heat

through an external circuit preferably consisting of a pump and a heat exchanger. To this end, part of the reaction mixture is continuously removed through a pipe, heated in the heat exchanger and returned to the reactor. In this way, it is possible to avoid high reactor wall temperatures, i.e. above 125°C, and hence to prevent the color values of the end product from being adversely affected by temperature.

The aliphatic primary alcohols reacted in accordance with the invention may basically have any chain lengths, i.e. from 1 to about 30 carbon atoms. To obtain surface-active reaction products which may be used as surfactant raw materials in detergents and cleaning preparations, it is preferred to use aliphatic primary alcohols containing from 8 to 20 carbon atoms and more especially from 12 to 18 carbon atoms. These higher aliphatic alcohols are preferably produced from industrial fatty compounds. However, synthetic primary alcohols, for example the so-called oxoalcohols, may of course also be used in the process according to the invention.

Where the portion variant of the process is used, 30 to 70% by weight of the alcohol is preferably initially introduced together with the catalyst, the mixture is heated to 100 to 120°C and the glycol is subsequently added, preferably continuously in vacuo, in the form of a suspension in the heated remaining quantity of alcohol. The water of reaction formed is continuously distilled off. The reaction is regarded as over when no more water of reaction is eliminated. To determine the quantity of water of reaction and thus to ascertain the end of the reaction, the water may be collected, for example, by freezing in a cold trap. Accordingly, with predetermined quantities of mixture and reaction conditions, the reaction time can be reliably determined without the water of reaction having to be collected and measured each time.

In the qually preferred variant where the total quantity of mixture is introduced, the mixture of alcohol and glyose is preferably initially introduced and then heated with stirring, i.e. to a sump temperature of approximately 80°C, after which the acidic catalyst is added to the heated mixture. A vacuum is then applied and the mixture further heated to approximately 100 to 120°C, the water of reaction formed being distilled off.

Since, as already mentioned, the alcohols may be used in a wide chain-length range in the process according to the invention, the degree of vacuum may also be adjusted so that the boiling point of the alcohol is reduced by at least 30°C. For the reaction of the long-chain C_{12-18} fatty alcohols, the vacuum is preferably adjusted to a value of 10 to 50 mbar.

The higher aliphatic, primary C_{12-18} alcohols particularly important as the alcohol component are preferably saturated and, in particular, linear alcohols of the type obtainable on an industrial scale by hydrogenation of native fatty acids. Typical representatives of the higher aliphatic alcohols which may be used in the process according to the invention are, for example, the compounds n-dodecyl alcohol, n-tetradecyl alcohol, n-hexadecyl alcohol, n-octadecyl alcohol, n-octyl alcohol, n-decyl alcohol, undecyl alcohol, tridecyl alcohol. Since the fatty alcohols preferably emanate from natural fats, mixtures of technical fatty alcohols are also usually suitable as reactants. Besides the actual fatty alcohols, branched-chain primary alcohols, for example the so-called oxoalcohols, are also suitable for the reaction. Typical oxoalcohols are, for example, the compounds C_{12-13} alkanol with approximately 25% mainly 2-methyl branching (Dobanol 23) and the corresponding C_{9-11} alkanol (Dobanol 91). However, a major advantage of the process is that it can be used in the production of surfactants obtainable exclusive-

ly from renewable raw materials.

Suitable basic alkali, alkaline earth or aluminium or alkali/aluminium compounds, which may be organic or inorganic, are, for example, calcium hydroxide, calcium oxide, magnesium hydroxide, magnesium oxide, the zeolites NaA or NaX, preferably in combination with calcium hydroxide, anhydrous sodium carbonate, potassium carbonate, magnesium and calcium carbonate, sodium methylate, sodium ethylate, magnesium methylate, magnesium ethylate, sodium or magnesium propylate or butylate, i.e. the alcoholates of low-boiling alcohols, preferably C₁₋₄ alcohols. The particularly preferred inorganic basic compound is magnesium oxide while the particularly preferred organic base is a magnesium alcoholate, more particularly the ethanolate of magnesium. Both the magnesium oxide and the magnesium alcoholate may be partly replaced, i.e. up to half the molecular weight, by powdered sodium hydroxide in equivalent quantities.

One particular feature of the process is that the additions of the basic compounds are controlled in such a way that, over and above neutralization of the acidic catalyst, an excess of the basic compound is present so that the reaction mixture shows a distinctly basic reaction and, hence, preferably has a pH value in the range from 8 to 10. The pH value is measured in a 10% aqueous/alcoholic emulsion of a sample using a standard pH meter.

The alcohol excess is distilled off without damaging the reaction product by a suitable vacuum distillation method. The distillation process is carried out under a vacuum of 0.01 to 1 mbar. Basically, the product-preserving distillation also includes the establishment of a low sump temperature, by which is meant the temperature of the boiling mixture. In the present case, however, it has surprisingly been found to be of advantage to heat the reaction mixture to a sump temperature in the range from 160 to 180°C and more especially in the range from 160 to

170°C, irrespective of whether a value as high as this is necessary in view of the vacuum applied for distilling off the excess alcohol. Although a sump temperature as high as this initially leads directly to a crude product of poor color quality, it has unexpectedly been found that precisely those products which have been treated at the high sump temperature have a lighter color and better alkali stability in the above-described test after bleaching than products which have been treated at lower sump temperatures and which have an apparently better color quality before bleaching. Accordingly, another important feature of the process is that, during the process step in which the alcohol excess is removed, the reaction mixture is heated in a high vacuum to the high sump temperature of approximately 160 to 180°C, even if this high sump temperature is not necessary for removal of the alcohol excess by distillation, which is the case with the shorter-chain fatty alcohols.

For the distillation of laboratory batches, typical vacuum distillation units are used to remove the alcohol excess. In the case of industrial-scale batches, the alcohol is preferably distilled off by a two-stage process where the fatty alcohol is one containing from 12 to 20 carbon atoms. In a first stage, the fatty alcohol component is depleted to values of from about 40 to about 20% in a thin-layer evaporator or falling-film evaporator. This first stage is also used to degas the reaction mixture. In a second stage, the fatty alcohol is further depleted to the desired final value in a short-path evaporator or a thin-layer evaporator. Based on the end product, this final value may be below 0.5% by weight where the product is to be substantially free from the fatty alcohol. In cases where the end product is specifically required to contain fatty alcohol, the fatty alcohol content may be adjusted to between 3 and 5% by weight. It has been found

that end products of the process containing more than 2% by weight and preferably from 3 to 5% by weight fatty alcohol have certain applicational advantages.

5 So far as the gentle separation of temperature-sensitive mixtures is concerned, it may generally be said that falling film evaporators and, above all, thin-layer evaporators are particularly suitable for gentle evaporation under reduced pressure, because extremely short residence times at the relatively high temperatures necessary can be
10 achieved in evaporators of this type. In the present case, thin-layer evaporators above all are suitable for removing the excess C_{10-18} fatty alcohol from the alkyl glycoside with particularly good surfactant properties. Thin-layer evaporators are evaporators in which a highly viscous, low-boiling mixture is applied to a heated wall and mechanical-
15 ly distributed thereon by rotating wiping elements. Thin liquid layers or liquid films are thus formed and the film surfaces are continually renewed. The vapors formed flow in countercurrent to the product film and leave the evaporator in the externally arranged condenser. Thin-layer
20 evaporators are generally operated at pressures of only a few mbar and the residence time for the product is only a few seconds. In a two-stage plant, of the type preferably used in the process according to the invention, the first
25 evaporator also acts as a preliminary degassing stage for the evaporator used in the second stage. Gases dissolved in the viscous liquid are thus removed from the liquid during the removal of excess fatty alcohol from the reaction product in the first thin-layer evaporator. The
30 short-path evaporator which is also preferably used as the second evaporator is, in principle, a wiped-film evaporator with a condenser built into the evaporator. These evaporators are suitable for the distillation of high-boiling, temperature-sensitive products in the range from 10^{-1} to
35 10^{-4} mbar. In short-path evaporators, as in thin-layer

evaporators, the liquid is mechanically distributed over the heating surface by wipers. According to the invention, the excess alcohol is removed to almost any residual contents, which may be below 1%, in the short-path evaporator or thin-layer evaporator as the second stage. The two-stage arrangement of the evaporators provides for high throughputs in conjunction with the specific establishment of the desired residual content of fatty alcohol in the end product. For industrial purposes, thin-layer and short-path evaporators can be dimensioned so that throughputs of up to 300 kg/m² per hour are readily possible. In principle, the preferred variant of the process according to the invention with the two-stage fatty alcohol depletion plant may also be used in suitable dimensions for working up laboratory-scale mixtures.

The alkyl glycosides produced in accordance with the invention are mixtures consisting essentially of alkyl monoglycoside and the alkyl oligoglycosides, essentially confined here to di- and triglycosides, and small amounts of tetra- and pentaglycosides. The distribution between mono- and oligoglycosides in the end product gives a theoretical degree of oligomerization of from 1 to 5. The process is preferably carried out so that the degree of oligomerization is between 1 and 1.5, the quantity of alkyl monoglycoside, based on the total quantity, of alkyl monoglycoside and alkyl oligoglycoside ^{is less than} [distinctly exceeding] 70% by weight. (For a definition of the degree of oligomerization, see Paul J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, pages 35 to 37). The total quantity of other secondary constituents is generally below 20% by weight. Of these secondary constituents the fatty alcohol component is variable because it depends upon the intensity of the fatty alcohol distillation process. The quantity of residual alcohol in the end products is adjusted to a preferred range of 0.2 to 5%.

by weight and more especially 0.5 to 2.5% by weight. The residues of unreacted glycoside are below 1%. The contents of polymeric glycoside in the end product are from 2 to 20% by weight and preferably from 5 to 20% by weight. Th
5 quantities of the neutralization products of acidic catalyst and basic compound and any excess of this basic compound in the end product are between 0.5 and 1.5% by weight.

These quantities are based on the reaction product as
10 its exists immediately after removal of the fatty alcohol excess by distillation. The actual end product of the process is the aqueous paste containing 30 to 60% by weight water which is obtained from the reaction product by treatment with warm water and bleaching with active oxygen compounds, particularly hydrogen peroxide. The quantity of
15 active oxygen compound is generally from 0.2 to 1.5% by weight, expressed as H_2O_2 and based on the quantity of product after the removal of alcohol. Since the pH value falls during the bleaching step, a base, for example sodium hydroxide, is added together with the per compound to maintain pH values in the range from 8 to 10. The resulting
20 solution or paste preferably contains the salts emanating from neutralization of the catalyst and the bleaching process which have not been separated off. It has been found that there are many applications in which neither the
25 type nor quantity of these residual salts in the aqueous alkyl glycoside paste is problematical. On the contrary, the compounds in question are in any event typical constituents of typical detergents and cleaning preparations. So far as its pH value is concerned, the paste-form end
30 product of the process is generally left as it accumulates after the bleaching step, i.e. the paste has a pH value in the range from 8 to 10. For special applications, the pH value may be reduced to values around the neutral point by
35 addition of an acidic compound of which the presence is

favorable, but at least not harmful, to the application envisaged. Suitable acidic additions are, for example, acidic salts, such as sodium or potassium hydrogen sulfate, inorganic acids, such as sulfuric acid, or organic acids, such as citric acid, or sulfonate or sulfate surfactants in the acid form.

For prolonged storage or prolonged transport of the paste-form reaction product, it can be important effectively to prevent microbial degradation processes. Accordingly, the paste-form reaction product prepared in accordance with the invention best contains a typical quantity of a typical antimicrobial agent which improves stability in storage. The antimicrobial addition consists, for example, of 0.1 to 0.2% by weight glutardialdehyde.

One particularly preferred embodiment of the process for the production of light-colored and color-stable alkyl glycosides by the direct synthesis method is characterized by application of the following cumulative process steps:

1. The glycoside, particularly the glucose, is finely dispersed in the alcohol by high-speed stirrers or by other high-performance industrial mixers.
2. The base used to neutralize the acid catalyst, preferably a sulfonic acid, consists completely or predominantly of magnesium oxide.
3. The quantity of base is calculated so that, over and above the actual neutralization, a basically reacting mixture, preferably of pH 8 to 10, is obtained.
4. The reaction mixture is not filtered after the neutralization step.
5. Finally, during removal of the excess alcohol by distillation in vacuo, the reaction mixture is heated to a sump temperature of 160 to 180°C or the heating temperature in the evaporator of the second stage is brought to about 170 to 180°C.

The high quality of the end product after bleaching is

attributable to the cumulative application of these process steps together with the other process steps. This combination of process parameters may also be applied in the same way in other processes for the production of alkyl glycosides, for example in the transacetalization process with butanol or propylene glycol, or in processes where polyglycoses, particularly starch and starch degradation products, are used as starting materials.

EXAMPLES

The process according to the invention is illustrated by the following Examples.

EXAMPLE 1

This Example describes the process according to the invention for the direct synthesis of C₁₂ alkyl glucoside on a laboratory scale by the method where a glucose/fatty alcohol suspension is added in portions (slurry variant).

559 g (3 mol) n-dodecanol and 2.2 g (11.2 mmol) p-toluenesulfonic acid were introduced into and heated to between 110 and 114°C in a 2-liter three-necked flask equipped with a stirrer, dropping funnel and water separation column. A suspension of 180 g (1 mol) anhydrous glucose (Puridex, a product of Cerestar Deutschland GmbH) in another 559 g (3 mol) n-dodecanol was then added in portions, more particularly in 10 portions, at intervals of 5 minutes. A vacuum varying from 10 to 15 mbar was applied before the first addition. The glucose/fatty alcohol suspension had also been heated to around 110°C before the addition. The water of reaction was removed from the reaction medium through the distillation head and frozen and collected in a cold trap cooled with liquid nitrogen. A total of 19 g water was measured.

Thereafter, the reaction mixture was stirred for another 120 minutes at 110 to 115°C. The reaction mixture

was then cooled to 90°C, after which 2.0 g (17.5 mmol) magnesium ethylate were added at normal pressure. The mixture was stirred for 30 minutes. The reaction mixture then had a pH value of 9 to 10. The excess alcohol was distilled off from the reaction flask under a vacuum of 0.1 to 0.01 mbar and at a sump temperature of 120 to 170°C. The quantity of distillate was 976 g; the distillation residue, i.e. the actual product, accumulated in a quantity of 299.1 g. Water and 4.5 g of a 35% H₂O₂ solution were added to the residue at a temperature of 90°C. The residue was thus processed with stirring to a 60% paste over a period of 120 minutes. The pH value was monitored during the bleaching process and was kept at pH 9 by addition of 50% NaOH.

Product characteristics: hydroxyl value 656; residual fatty alcohol 0.7%; dodecyl monoglucoside 67% by weight; dodecyl diglucoside 16% by weight; dodecyl triglucoside 5%; dodecyl tetraglucoside 2% by weight; dodecyl pentaglucoside 1% by weight; polyglucose 7% by weight; glucose below 1% by weight. Klett values: after bleaching: 20; after the color stability test: 25.

EXAMPLE 2

This Example describes the production of a C₁₂₋₁₄ alkyl glucoside from anhydrous glucose and a technical fatty alcohol (mixture of approximately 75% by weight dodecanol and approximately 25% by weight tetradecanol) by the so-called batch variant (mixture containing the total quantity of reaction components) on a pilot-plant scale.

25.0 kg (129 mol) of a dodecanol/tetradecanol mixture (Lorol S, Henkel KGaA) and 7.7 kg (43 mol) anhydrous glucose (Purid x) were introduced into a 150 liter stainless steel vessel and heated with stirring to approximately 80°C. 53 g (0.28 mol) p-toluenesulfonic acid were then added. The reaction mixture was then heated to approxi-

mately 115°C, a vacuum of approximately 20 mbar being applied at the same time. The reaction mixture was stirred for about 4 hours under these conditions and the water of reaction distilled off in vacuo. The resulting yellowish and cloudy reaction solution was cooled to 90°C, after which 35 g (0.87 mol) magnesium oxide were added under normal pressure, followed by stirring for 30 minutes. A pH value of approximately 10 was measured in the reaction mixture. The alcohol excess was then distilled off under a vacuum of 0.5 to 1 mbar, the sump temperature being increased to 170°C over a period of 3 hours. Approximately 20 kg fatty alcohol were distilled off during the distillation process which lasted a total of 3 hours and was carried out in the reaction vessel. The distillation residue was an orange-red, clear melt which was cooled to approximately 105°C and then mixed with deionized water at 70°C to form an approximately 50% paste. 100 ml 50% sodium hydroxide in one portion and 200 ml 35% hydrogen peroxide in five portions were then added over a period of 2.5 hours. The reaction mixture was then stirred for another 5 hours at 80°C. 18.9 kg of a light yellow transparent paste (49.1% water, pH value 9 to 10) were thus obtained as the reaction product.

Product characteristics: hydroxyl value 694; residual fatty alcohol 1.8%; monoglucoside 51% by weight; diglucoside 16% by weight; triglucoside 6% by weight; tetraglucoside 4% by weight; pentaglucoside 2% by weight; hexaglucoside below 1% by weight; polyglucose approx. 17% by weight; salts below 2% by weight. Klett values: 20/20.

After storage of the product for 6 months, the color values and composition (as determined by gas chromatography) were unchanged.

The color stability of a product produced in accordance with the prior art was determined for comparison. This product had been produced in accordance with Example

6 of US-PS 3,839,318 (Mansfield) using a mixture of dodecanol and tetradecanol. However, the aqueous sodium hydroxide of Example 6 was not used to neutralize the acidic catalyst (sulfuric acid), instead sodium methylate was used as base in accordance with EP 132 046 B1 and the pH value adjusted to 7.0. The product thus obtained had a Klett value of 45 and 125 after the treatment with alkali in the color stability test. After conversion into a 60% paste and bleaching with H_2O_2 , the Klett values measured 25 (immediately after bleaching, pH value below 7) and 110 (after the color stability test). In a repetition of the experiment, the distillation residue was cooled to only 130°C. The resulting end product had the same characteristics.

EXAMPLE 3

This Example describes the production of C_{12-14} alkyl glucoside on an industrial scale.

Of the total quantity of 1860 kg C_{12-14} fatty alcohol (distribution: dodecanol approx. 75% by weight, tetradecanol approx. 25% by weight), half was processed with 300 kg anhydrous glucose (Puridex) in a 2.5 m³ reactor to form a suspension. The suspension was finely dispersed by means of a stator/rotor mixer, undergoing an increase in temperature to 75°C in the process. In a second reactor (3.2 m³) with a distillation column and an external liquid circuit consisting of a pump and a heat exchanger, the remaining fatty alcohol and 3.9 kg p-toluenesulfonic acid were heated to 115°C. The reactor was then evacuated to a pressure of 20 to 30 mbar. The glucose/fatty alcohol suspension was then continuously added over a period of 1 hour. A total of 30 kg water was distilled off during this period and an after-reaction time of 2 hours. The heat required to remove the water and to maintain the reaction temperature was introduced into the reaction mixture through the

external liquid circuit. The water of reaction was collected in a cooled receiver and measured. On completion of the reaction, the mixture was cooled to 90°C. 2.9 kg magnesium methylate in solid form was then taken in through the external liquid circuit to neutralize the acidic catalyst. Normal pressure was then established.

The reaction mixture was then introduced into a thin-layer evaporator of the Sambay type (0.75 m² evaporator surface, 8 mbar, approx. 170°C) and the excess fatty alcohol was removed to a depletion value of approximately 32%. The product kept at 135°C was low in viscosity and could readily be transferred to a short-path evaporator with a roller wiper of the Leybold KD 75 type. The short-path evaporator was operated under the following conditions: evaporator surface 0.75 m²; operating pressure 0.075 mbar, as measured in the evaporator; heating temperature 170°C; sump temperature 162°C. Alternatively, a thin-layer evaporator was also used in the second depletion stage in a second batch. In a pressure vessel, approximately 88 kg water at room temperature were added to batches of the product (90 kg) in molten form at 150°C to prepare an approximately 50% paste. 1.3 kg of a 35% H₂O₂ solution and 0.9 kg of a 50% NaOH solution were separately added. After stirring for 3 hours at 90°C, the product was cooled to 50°C.

Product characteristics: pH value 9.5; Klett value 23 (after bleaching) and 26 after the treatment with alkali while heating in the color stability test. Composition of the product (anhydrous): hydroxyl value 650; residual fatty alcohol 3% by weight; alkyl monoglucoside 62.8% by weight; alkyl diglucoside 15.4% by weight; alkyl triglucoside 5.8% by weight; alkyl tetraglucoside 2.5% by weight; alkyl pentaglucoside 1.1% by weight; alkyl hexaglucoside 0.2% by weight; polyglucose 6% by weight; glucose less than 1% by weight; salts less than 2% by weight.

CLAIMS

1. A process for the direct production of alkyl glycosides by acetalization of higher aliphatic primary alcohols with glycoses, particularly glucose, in the presence of an acidic catalyst, rapid removal of the water of reaction, neutralization of the catalyst with a base, removal of the alcohol excess by distillation and conversion of the reaction product into an aqueous paste and bleaching of this paste, the aliphatic alcohol being used in a molar excess to the glucose and the formation and removal of the water of reaction taking place in vacuo and reaction temperatures above 80°C being applied, characterized in that

a) mixtures of aliphatic primary alcohol, glucose and acidic catalyst are prepared and reacted at elevated temperature, either

(i) part of the alcohol being initially introduced with the catalyst, the mixture being heated and a heated suspension of the glucose in the remaining quantity of alcohol being added continuously or in portions to the alcohol/catalyst mixture and the water of reaction formed being distilled off in vacuo, or

(ii) a mixture of the entire alcohol and the glucose being initially introduced, heated and the acidic catalyst being added to the heated mixture, a vacuum subsequently being applied and the mixture being further heated until the reaction begins and the water of reaction formed being distilled off,

b) the mixing ratios are selected so that the molar ratio of glucose to aliphatic alcohol is from 1:2 to 1:10 and preferably from 1:3 to 1:6,

c) the reaction mixture is kept at that temperature and under that reduced pressure, preferably while mixing,

until the water of reaction has been completely removed,

- 5 d) the reaction mixture is subsequently cooled to approximately 90°C, after which an organic or inorganic basic alkali, alkaline-earth or aluminium or alkali/aluminium compound is added in such quantities that, over and above the neutralization of the acidic catalyst, a pH value of at least 8 and preferably in the range from 8 to 10 is established and normal pressure is preferably only established thereafter,
- 10 e) the excess alcohol is distilled off from the alkaline mixture in vacuo, preferably without preliminary filtration, to a value below 5% by weight of the reaction product by any of the methods known per se which do not damage the reaction product and
- 15 f) the mixture is subsequently cooled to approximately 105 to 130°C and a 30 to 70% paste is produced by addition of water and is stirred for about 0.1 to 5 hours at approximately 80°C by the addition, preferably in portions, of active oxygen compounds, preferably hydrogen peroxide, measures optionally being taken by addition of alkali, preferably sodium hydroxide, to ensure that the pH value remains at 8 to 10 during this bleaching process.

25 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the higher aliphatic primary alcohols used are those containing 8 to 20 carbon atoms and preferably 12 to 18 carbon atoms.

30 3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that part of the alcohol, i.e. about 30 to 70% by weight, is introduced together with the catalyst, the mixture is heated to around 100 to 120°C and the glyucose is then added, preferably continuously in vacuo, in the form of a heated suspension in the remaining alcohol and the water of reaction formed is distilled off.

35

4. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that a mixture of the entire quantity of alcohol and the glycoses is introduced and heated, the acidic catalyst is added to the heated mixture, a slight vacuum is applied and the mixture is further heated to approximately 100 to 120°C and the water of reaction is distilled off.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the glycoses/alcohol suspension is subjected to fine dispersion.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the vacuum is adjusted so that the boiling point of the alcohol is lowered by at least 30°C, a vacuum of 10 to 50 mbar preferably being applied.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that saturated, preferably linear, C₁₂₋₁₈ alcohols are used as the higher aliphatic primary alcohols.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that such compounds are used as the acidic catalysts in such quantities that their resulting alkali, alkaline earth or aluminium salts can remain in the product, preferably an acid from the group consisting of sulfuric acid, phosphoric acid or aliphatic and/or aromatic sulfonic acids, preferably p-toluenesulfonic acid in a quantity of preferably from 0.005 to 0.02 mol per mol of the glycoses used.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that inorganic, finely powdered compounds from the group consisting of calcium hydroxide, calcium oxide, magnesium hydroxide, magnesium oxide, the zeolites NaA or NaX, preferably in combination with calcium hydroxide, are used as the bases for neutralizing the acidic catalyst and, in addition, for establishing a basic pH value while the alcoholates of low-boiling alcohols, preferably C₁₋₄ alcohols, in the form of the alkali metal and/or alkaline earth metal compounds are used as the organic compounds.

10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that magnesium oxide is used as the inorganic basic compound and a magnesium alcoholate, more especially magnesium ethylate, is used as the organic basic compound.

5 11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that, after the neutralization step, the basic reaction mixture is heated under a vacuum which is necessary for distilling off the alcohol excess, to a sump temperature of from 160 to 180°C and more especially from
10 160 to 170°C, this high sump temperature being adjusted even in the case of mixtures containing relatively short-chain alcohols with correspondingly lower boiling points.

12. A process as claimed in claim 1, characterized by application of the following cumulative process steps:

- 15 1. the glycoside, particularly the glucose, is finely dispersed in the alcohol by high-speed stirrers or by other high-performance industrial mixers;
- 20 2. the base used to neutralize the acid catalyst, preferably a sulfonic acid, consists completely or predominantly of magnesium oxide;
3. the quantity of base is calculated so that, over and above the actual neutralization, a basically reacting mixture, preferably of pH 8 to 10, is obtained;
- 25 4. the reaction mixture is not filtered after the neutralization step;
5. finally, during removal of the excess alcohol by distillation in vacuo, the reaction mixture is heated to a sump temperature of 160 to 180°C or the heating temperature in the evaporator of the second stage is
30 brought to about 170 to 180°C.

13. Alkyl glycoside as the product of the process claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that its degree of oligomerization is in the range from 1 to 5 and preferably from 1 to 1.5 and, in particular, is adjusted so that
35 the quantity of alkyl monoglycoside, based on the total

quantity of alkyl monoglycoside and alkyl oligoglycoside, distinctly exceeds 70% by weight.

5 14. The product claimed in claim 13, characterized in that the quantity of residual alcohol, based on the anhydrous product, is adjusted to between 0.2 and 5% by weight and more especially to between 0.5 and 2.5% by weight.

10 15. The product claimed in claims 13 and 14, characterized in that it is present in the form of an aqueous paste containing 30 to 60% by weight water which contains the salts emanating from neutralization of the catalyst and from the bleaching process.

15 16. The product in the form of an aqueous paste claimed in any of claims 13 to 15, characterized in that it contains an antimicrobial additive improving stability in storage in quantities of from 0.1 to 0.2% by weight.

A B S T R A C T

A process for the direct production of alkyl glycosides

The aliphatic primary alcohols are reacted with a glucose, more especially glucose, in the presence of an acidic catalyst in certain process steps so that particularly light-colored and alkali-stable alkyl glucosides are obtained after a subsequent, compulsory bleaching step, which represents an improvement over known direct synthesis processes. The process may be carried out both on a laboratory scale and also on an industrial production scale.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)